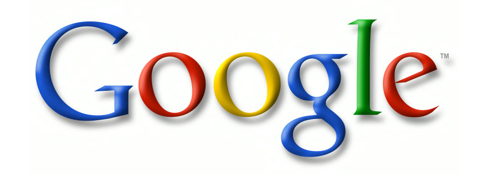




Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Masse durch die Ausbildung und Verbreitung der **Unterrichtsmittel**, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w. bedingt. Während aber durch die vorhandenen

Einrich ... es der
Wissens ... hoch-
stehend ... Mangel
hinweis ... tlichen
Ausbild ... s das
Fehle ... el an
Kennt ... das
Gebäu

D ... er der
exakt ... dlicher
Form u ... lungen
der ges ... renden
und L ... sgeber
hofft d ... es das
Eindrin ... ertieft.
Dassel ... ser Be-
deutun ... ht nur
die Kei ... etragen
haben, ... Keime,
die noc ... nschaft
Arbeite ... schöpf-
liche F ... .

D ... ihrem
Namen ... Mathe-
matik ... en aus
den Ge ... hemie
(einsch ... halten.

Die allgemeine Redaktion führt **Dr. W. Ostwald,** o. Professor an der Universität Leipzig; die einzelnen Ausgaben werden durch hervorragende Vertreter der betreffenden Wissenschaften besorgt werden. Für die Leitung der einzelnen Abtheilungen sind gewonnen worden: für Astronomie Prof. Dr. Bruns (Leipzig), für Mathematik Prof. Dr. Wangerin (Halle), für Krystallkunde Prof. Dr. Groth (München), für Pflanzenphysiologie Prof. Dr. W. Pfeffer (Leipzig), für Ph... Oettingen (Dorpat).

... auf der dritten Seite des Umschlages.

Thermochemische

UNTERSUCHUNGEN

von

G. H. HESS.

(1839—1842.)

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1890.

I.

Notiz über Wärmeentwickelung in festen Verhältnissen

von

H. Hess.

Bull. Ac. Petersb. VII, 302. 1839. — Pogg. Ann. **47**, 210. 1839.

Der Titel dieser Notiz, welcher ihren Inhalt deutlich ausspricht, überhebt mich jeder Einleitung. Ich werde mich darauf beschränken, das Verfahren auseinanderzusetzen, welches mich zu diesem Schlusse geführt hat. Ich bediente mich der Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt, die 1 bis 6 Atome Wasser auf 1 Atom Schwefelsäure enthielt, und beobachtete die Temperaturerhöhung, welche bei der Mischung dieser Säure mit einem Ueberschuss an Wasser entstand. Als ich nun die entwickelte Wärmemenge auf dieselbe Menge wasserfreier Säure zurückführte, fand ich, dass die Zahlen, welche die relativen Mengen der entwickelten Wärme ausdrückten, Multipla waren, oder doch fast es waren[1]) : Ein Beispiel davon ist:

$\dot{H}_6\,\dddot{S}$ entwickelte für	Gefunden.	Berechn.	Multipla.	Unterschied.
1 At. wasserfreie Säure	43,8	43,8	2	
$\dot{H}_4\,\dddot{S}$	67,2	65,7	3	1
$\dot{H}_3\,\dddot{S}$	93,5	87,6	4	1
$\dot{H}_2\,\dddot{S}$	132,6	131,4	6	2
$\dot{H}\,\dddot{S}$	222,5	217,8	10	4

Man wird sich bald davon überzeugen, dass diese festen Verhältnisse eine grosse Analogie mit den bekannten festen Verhältnissen für die wägbaren Substanzen darbieten. In jedem Falle beweisen uns die entwickelten Wärmemengen, dass es mehr

als drei bestimmte Verbindungen zwischen Wasser und Schwefelsäure giebt. Einerseits wissen wir, dass das erste Atom Wasser mit mehr Kraft zurückgehalten wird, als das zweite, das zweite mit mehr als die darauf folgenden, und die angeführten Zahlen beweisen, dass, je inniger die sich bildende Verbindung ist, desto grösser auch die entwickelte Wärmemenge sei.

Dies lässt uns hoffen, dass die genaue Wärmemessung uns ein relatives Maass für die Verwandtschaft darbieten und uns zur Entdeckung ihrer Gesetze führen wird.

Es ist wahr, dass der Fall, den ich anführe, noch der einzige mit hinreichender Sicherheit festgestellte ist; ich habe indessen schon mehrere gefunden, welche wenigstens annähernd sind.

Der Secretär der Academie, *H. Fuss*, und der Prof. *Jacobi* waren bei einer Reihe von Versuchen gegenwärtig und haben mir gestattet, sie als Zeugen der Genauigkeit der angeführten Resultate zu nennen.

Ich beschäftige mich damit, diese Versuche auf mehrere Substanzen auszudehnen und zu untersuchen, ob ein Wärmeäquivalent existire[2]) oder nicht, das sich in allen Verbindungen von analoger Zusammensetzung wiederfindet.

II.

Thermochemische Untersuchungen

von

H. Hess.

Bull. Ac. Pet. VII, 257. 1840. — Poggend. Ann. der Phys. **50**, 385. 1840.

---

1) Die Wärmeentwickelung, von der jede chemische Verbindung begleitet wird, hat zu allen Zeiten die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf sich gezogen; auch sehen wir die Namen von *Crawford*, *Lavoisier*, *Dalton*, *H. Davy*, *J. B. Richter*, *Dulong* und mehreren Anderen mit diesem Theil der Wissenschaft verknüpft. Indess sind die Fortschritte in diesem Gegenstand bisher auf die Kenntniss einiger sehr vereinzelter Thatsachen beschränkt. Mit vollem Anspruch auf die Nachsicht der Leser begebe ich mich daher auch heut an diese Aufgabe.

2) Vor einem Jahre veröffentlichte ich eine Notiz, die den Zweck hatte folgendes Gesetz aufzustellen: Wenn zwei Substanzen sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so stehen die von diesen Verbindungen entwickelten Wärmemengen unter sich in vielfachen Verhältnissen. Ich will zuvörderst die Auffindungsweise dieses Resultats und die später zu seiner Bestätigung angewandten Mittel angeben.

3) Ich begann damit, Schwefelsäure und Wasser in bestimmten Verhältnissen zu vermischen. Da die gewöhnliche Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) nicht ohne Gefahr mit der zur Bildung des Bihydrats ($\dot{H}^2\ddot{S}$) erforderlichen Wassermenge verdünnt werden kann, so sah ich mich genöthigt, zu einer indirecten Methode zu greifen. Ich bestimmte zunächst, bis zu welchem Punkt die Säure verdünnt werden musste, damit ein neuer Zusatz von Wasser keine mit dem Thermometer wahrnehmbare [386] Temperaturerhöhung hervorbringe. Dazu bediente ich mich eines auf Glas getheilten

*Collardeau'*schen Thermometers, das Zehntelgrade mit Genauigkeit beobachten liess.

Nachdem ich die zu erreichende Grenze gefunden, suchte ich mittelst der Tafeln von *Parkes**) die Wassermenge, welche erforderlich, um Schwefelsäure mit einem Wassergehalt von 1, 2, 3, 4, 5 Atomen auf diese Dichte zurückzuführen.

Zu dem Ende bereitete ich, nach denselben Tafeln, eine gewisse Menge dieser Säuren von verschiedenem Wassergehalt. Hierauf vermischte ich eine Portion einer dieser Säuren mit der erforderlichen Wassermenge, was in einem Glasgefäss geschah. Die beiden Flüssigkeiten hatten genau einerlei Temperatur, was man leicht dadurch erreichte, dass man sie über Nacht neben einander stehen liess. Nach gemachter Mischung zeigte das Thermometer die Temperatur der Flüssigkeit an. Da die Masse der Flüssigkeit, so wie die Temperaturerhöhung, bekannt war, so hatte man die durch die Verbindung entwickelte Wärme. Zur Vergleichung der von mehreren Versuchen gelieferten Resultate bedurfte es einer Einheit; zu solcher nahm ich einen Theil als wasserfrei angesehener Schwefelsäure[4]). Gesetzt nun, der Versuch wäre mit der Säure $\dot{H}^3\dddot{S}$ gemacht. Da die Menge dieser letzteren bekannt war, so war es auch die darin enthaltene Menge wasserfreier Säure, z. B. 4 Theile. Die vom Versuch angegebene Wärmemenge, dividirt durch 4, zeigt uns also an, wie viel Theile Wasser durch einen Theil wasserfreier Säure um einen Grad in der Temperatur erhöht werden. Das angewandte Thermometer war ein hunderttheiliges, mithin beziehen sich alle weiterhin folgenden Angaben auf ein solches. Das Gewicht ist gleichgültig, kann also auf jedes beliebige Gewicht bezogen werden. Auf diese Weise wurden die von mir im vorigen Jahre veröffentlichten Resultate erhalten, nämlich:

[387]

Säure.	Entwickelte Wärmeeinheiten.	Multipla.
$\dot{H}^6\dddot{S}$	43,8	2
$\dot{H}^4\dddot{S}$	67,2	3
$\dot{H}^3\dddot{S}$	93,5	4
$\dot{H}^2\dddot{S}$	132,6	6
$\dot{H}\,\dddot{S}$	227,5	10

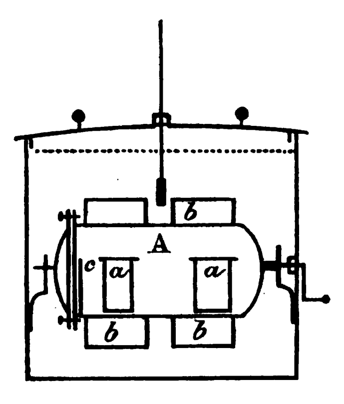
4) Diese Zahlen sind nicht ganz richtig; denn abgesehen davon, dass auf sie das Verfahren nothwendig von Einfluss war, hatte ich sie nicht wegen der Wärmecapacität der Flüssigkeit berichtigt, sondern diese als nahe gleich der des Wassers ange-

*) *Parkes*, Chemical Essays, T. 1 p. 504.

nommen. Diese Annahme ist aber nicht richtig. Berichtigt wegen der Wärmecapacität der Flüssigkeit werden diese Zahlen ungefähr:

$\dot{H}^6 \dddot{S}$	39,4
$\dot{H}^4 \dddot{S}$	60,4
$\dot{H}^3 \dddot{S}$	84,1
$\dot{H}^2 \dddot{S}$	119,34
$\dot{H}\ \dddot{S}$	204,75.

5) Diese Versuche wurden nach einer anderen Methode wiederholt. Die beistehende Figur zeigt einen kupfernen Calorimeter. Er besteht aus einem Kasten zur Aufnahme von Wasser. Inwendig befindet sich ein Cylinder *A*, versehen, wie sein Deckel, mit einem breiten Rande. Die Ränder des Cylinders und des Deckels sind abgeschliffen, und durch acht Schrauben an einander befestigt. Das Aeussere des Cylinders ist mit Kupferplatten *b* versehen, die als Umrührer dienen. Sie lassen zwischen sich einen Raum, um nicht das durch den Deckel reichende Thermometer zu beschädigen.



Der Cylinder *A* ruht mit seiner Axe auf zwei Stützen und communicirt an der einen Seite mit einer Handhabe. Die Handhabe sitzt am Kasten; und der Cylinder *A* kann nach Ablösung von der Handhabe aus dem Kasten genommen werden.

Das Verfahren ist folgendes: Nachdem der Cylinder [**388**] *A* fortgenommen, legt man ihn auf eine hölzerne Unterlage, deren Höhlung er so ausfüllt, dass er gut fest liegt. Man löst den Deckel vom Cylinder ab, und dann findet man fast im Niveau des Randes die Scheidewand *c*, welche sich bis zur halben Höhe des Cylinders erhebt. Man setzt ein Kupfer- oder Glasgefäss hinein und schüttet darin diejenige der beiden Flüssigkeiten, welche das kleinere Volum einnimmt. Die andere Flüssigkeit giesst man in den Cylinder selbst. Nun setzt man den Deckel wieder an. Um den Verschluss gut zu bewerkstelligen, brachte ich anfangs eine Bleischeibe zwischen beide Theile des Apparats; späterhin bediente ich mich einer Kautschukscheibe. Nach guter Verschliessung des Cylinders bringt man ihn, so

wie den Deckel des Kastens und das Thermometer wieder an seinen Ort. Nachdem man die Temperatur des ganzen Apparats aufgezeichnet hat, dreht man die Handhabe; das Gefäss mit der einen Flüssigkeit kippt um, die Vermischung erfolgt und das Thermometer zeigt die Temperaturerhöhung der ganzen Masse an. Man beobachtet, bis dass die Temperatur anfängt abzunehmen. Die kleinen, für gewisse Fälle nöthigen Abänderungen, z. B. wenn eine der beiden Substanzen starr ist, begreift jeder leicht. Ich füge nur hinzu, dass, zur Verminderung der Fehlerquellen, der Kupferkasten mit einer Papphülle umgeben war, und dass ich, als ich den Versuch zum ersten Male anstellte, dem Wasser, welches den Apparat füllte, eine Temperatur von zwei Grad unterhalb der der umgebenden Luft gab. Der vorläufige Versuch zeigte ungefähr die Temperatur, welche dem Apparat am zweckmässigsten zu geben war.

6) Der ganze Apparat, nebst der erwähnten Bleischeibe, berichtigt wegen der Wärmecapacität, entsprach 309 Th. Wasser. Ohne die Scheibe wog der Apparat 3158,1 g. Die Wärmecapacität des [**389**] Kupfers zu 0,0949 angenommen, kam er gleich 299,7 g Wasser. Ueberdies enthielt der Apparat 7500 g Wasser. Folgendes sind die Versuche, welche zur Auffindung der von der Schwefelsäure entwickelten Wärmemengen dienten.

7) Der Apparat voll Wasser		7809,7	
Glasgefässe 100 g × 0,19		19	
Säure ($\dot{H}\ddot{S}$)	266,4		
Wasser	48		
	314,4 ($\dot{H}^2\ddot{S}$) × 0,474 =	149,9	
	Gesammtmasse	7978,6	
Temperaturerhöhung = 2°,1. Dies giebt			77,17

8) Apparat voll Wasser		7809,7	
Glasgefässe 100 g × 0,19		19	
Säure ($\dot{H}\ddot{S}$)	370		
Wasser	71		
	441 × 0,474	210,3	
	Gesammtmassse	8039,0	
Temperaturerhöhung = 2°,9. Dies giebt			77,33

In allen Fällen, wo nicht das Gegentheil gesagt ist, wird die Zahl für die Wärmecapacität durch einen directen Versuch bestimmt.

9) Apparat voll Wasser		7809,7
Glasgefässe 150 g × 0,19		27,5
Säure ($\dot{H}\ddot{S}$)	185	
Wasser	71	
	256 ($\dot{H}^3\ddot{S}$) × 0,5	128,0
		7965,2

Temperaturerhöhung = 2°,2. Daraus: 116,7

Die Wärmecapacität von $\dot{H}^3\ddot{S}$ ist nicht das Resultat eines directen Versuchs, sondern eine annähernde Schätzung.

[**390**] 10)

Apparat voll Wasser		7809,7
Glasgefässe 150 g × 0,19		27,5
Säure ($\dot{H}^2\ddot{S}$)	528 g	
Wasser	85	
	613,2 × 0,5	306,6
		8143,8

Temperaturerhöhung = 1°,7. Daraus: 38,56.

11) Ich versuchte auch, die durch wasserfreie Säure bewirkte Wärmeentwickelung zu bestimmen. Zu dem Ende wurde sie in einer Röhre aufgefangen und mit der Röhre gewogen. Da ich wegen der geringen Menge von Säure, die ich mir zu verschaffen vermochte, nicht den ganzen Calorimeter anwenden konnte, so nahm ich nur den inneren Cylinder, und umgab ihn mit einem schlechten Wärmeleiter. Wohl verschlossen und zum Behufe der Vermischung geschüttelt, wurde der Cylinder gleich hernach geöffnet, das Thermometer hineingesteckt und die Temperatur beobachtet. Die an den Berührungsstellen entwickelte Wärme war so stark, dass die Glasröhre ganz zertrümmert ward, und deshalb erforderte es grosse Sorgfalt, nicht das kleinste Glasstück verloren gehen zu lassen. Sämmtliche Glasstücke wurden gesammelt, gewaschen, gewogen, und, was am früheren Gewicht fehlte, als Menge der angewandten Säure betrachtet; sie betrug 15,92 g. Da indess diese Bestimmungsweise der Säuremenge zu leicht Fehlern ausgesetzt zu sein schien, und die durch die Vermischung erhaltene Säure zu verdünnt war, um ihre Stärke mit dem Aräometer zu bestimmen, so zersetzte ich eine gewisse Menge der aus der Vermischung entstandenen Säure durch eine vollkommen neutrale Lösung von Chlorbaryum, und hing ein gewogenes Stück Marmor hinein, wie es *Runge* für die Salzsäure angegeben hat. Dies Mittel gab mir 16 g wasserfreier Säure. [**391**]

Glas	5,26	beide berichtigt wegen ihrer Wärmecapacität.
Cylinder	93,47	
Säure	15,97	
Wasser	700,00	
	814,70	

Temperaturerhöhung = 10°. Daraus denn: 510,1.

Dies Resultat ist nicht weiter berichtigt worden, da die Wärmecapacität des Gemenges nicht merklich von der des Wassers abwich.

12) Aus §§ 7 und 8 folgt, dass ein Atom Wasser, hinzugefügt zu $\dot{H}\dddot{S}$, 77,17 und 77,33 Wärme entwickelt. § 9 giebt uns für 2 At. Wasser: 116,7, wovon $\frac{2}{3} = 77,8$ sich auf das erste Atom und 38,9 auf das zweite Atom beziehen. Endlich giebt § 10 für dasselbe Atom Wasser geradezu 38,56. Fügen wir hiezu noch das Resultat des § 11 und die im § 4 erwähnten, so haben wir folgende Reihe:

Zusammensetzung.	Entwickelte Wärme.	
$\dddot{S} + \dot{H}$	310,4	8
$\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}$	77,86	2
$\dot{H}^2\dddot{S} + \dot{H}$	38,9	1
$\dot{H}^3\dddot{S} + 3\dot{H}$	38,9	
$\dot{H}^6\dddot{S} + x\dot{H}$	38,9	
	504,96	

Nach diesen Zahlen muss man beim Vermischen mit einem Ueberschuss an Wasser erhalten[5]):

$\dddot{S}$	504,96
$\dot{H}\dddot{S}$	104,5
$\dot{H}^2\dddot{S}$	116,7
$\dot{H}^3\dddot{S}$	77,8
$\dot{H}^6\dddot{S}$	38,9.

[**392**] Die Uebereinstimmung dieser Resultate ist so gross, dass sie das Gesetz der vielfachen Verhältnisse für die entwickelten Wärmemengen vollkommen erweist. Was den absoluten Werth dieser Zahlen betrifft, so ist gewiss, dass sie nicht die Schärfe erreichen, welche man in der Folge erwarten darf; allein für den Augenblick hielt ich es für weit wichtiger, die Fundamentalgesetze dieses Theils der Wissenschaft festzustellen, als mich bei der Erörterung aufzuhalten, ob man die Zahl 38,9 oder 39 als Einheit anzunehmen habe.

13) **Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant, es mag die Verbindung direct oder indirect und zu wiederholten Malen geschehen.** Der Versuch wurde mit **Ammoniakflüssigkeit** (von 0,935 Dichte) gemacht.

14) Apparat voll Wasser		7809,7	
Glasgefässe 100 × 0,19		19	
Säure ($\dot{H}\ddot{S}$)	92,5		
Ammoniak	280,5		
	373,0 × 0,828	308,8	
		8137,5	
Temperaturerhöhung	= 5°,44		
Bei einem andern Versuch	5,6		
	Mittel 5°,52.		
Diese Zahlen geben			595,8

15) Apparat voll Wasser		7809,7	
Glasgefässe 100 × 0,19		19	
Säure ($\dot{H}^2\ddot{S}$)	88		
Ammoniak	233,75		
	321,7 × 0,76	244,5	
		8073,2	
Temperaturerhöhung = 3°,92. Daraus			518,9.

[393] 16) Apparat voll Wasser		7809,7	
Glas		19	
Säure ($\dot{H}^3\ddot{S}$)	81,5		
Ammoniak	187,0		
	268,5 × 0,77	206,7	
		8035,4	
Temperaturerhöhung = 2°,9. Daraus			480,5

17) Apparat voll Wasser		7809,7	
Glas		19	
Säure ($\dot{H}^6\ddot{S}$)	70,5		
Ammoniak	93,5		
	164,0 × 0,786	128,9	
		7957,6	
Temperaturerhöhung = 1°,7. Daraus:			446,2.

18) Nehmen wir, da der Versuch nicht mit wasserfreier Säure gemacht ist, als Ausgangspunkt die gewöhnliche wasserhaltige Säure, $\dot{H}\ddot{S}$, und fügen zu jedem der nachfolgenden Resultate die

während des Verbindens der Säure mit dem Wasser entwickelte Wärmemenge hinzu, so haben wir für die Wärmemengen, welche bei der Sättigung von einem Theile Säure ($\dddot{S}$) mit Ammoniak entwickelt werden:

Säure.	Wärmemenge, Ammoniak.	entwickelt vom Wasser.	Summe.
$\dot{H}\ \dddot{S}$	595,8		595,8
$\dot{H}^2\dddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}^3\dddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}^6\dddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Mittel	597,9.

19) Da die wasserfreie Säure im Ganzen 510,1 entwickelt, und da man hievon, zur Erlangung der [**394**] Wärmemenge, die sie, um $\dot{H}^6\dddot{S}$ zu werden, entwickelt, die Zahl 38,9 abziehen muss, so würde die Summe der Wärme, welche die als wasserfrei angenommene Säure bei Vereinigung mit Ammoniakflüssigkeit entwickelt, gleich 1069,1 sein.

Versuche mit Kali.

20) Dieselben Versuche habe ich mit einer Lösung von ätzendem Kali anzustellen gesucht. Es währte lange, bevor ich übereinstimmende Zahlen erhielt; allein der Vergleich verschiedener Versuche brachte mich endlich auf die Spur. Das Kali verbindet sich, gleich der Schwefelsäure, in mehreren Verhältnissen mit Wasser, so dass man, bei Anwendung der nämlichen Menge Alkali, aber als Auflösung von verschiedener Dichtigkeit, abweichende Zahlen erhält. Man muss die Lösung so verdünnt anwenden, dass sie auf einen Zusatz von Wasser keine Wärme mehr entwickelt. Da die zu behandelnde Masse von Flüssigkeit zu gross war, um den Versuch im Calorimeter anzustellen, so bediente ich mich der Methode des Vermischens. Das Gefäss, in welchem ich die Vermischung vornahm, ist eine fast kugelförmige Flasche von einem Liter Raumgehalt. Ihr Gewicht ist 290 g, was, berichtigt wegen der spec. Wärme des Glases, 55 g Wasser gleich kommt. Man goss das Wasser hinein und darauf so viel Kalilauge, als zur Sättigung einer gewissen Menge Säure erforderlich war. Die Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeit geschah immer nach dem Zusatz des Kali und darauf die der Temperaturerhöhung nach dem Zusatz

der Säure. Alle diese Flüssigkeiten wurden dem Volume nach gemessen. Nachdem das Gemenge auf die gewöhnliche Temperatur gekommen, bestimmte man deren Dichtigkeit, die, multiplicirt mit dem Volum, das Gewicht der Flüssigkeit gab. Ihre specifische Wärme wurde durch den Versuch = 0,943 gefunden.

[**395**] 21) Für Schwefelsäure $\dot{H}^6\dddot{S}$

Wasser 700 ccm
Kalilösung 100 ccm
Säure 33
833

Spec. Gewicht des Gemenges = 1,025
Temperaturerhöhung = 16°,6
Die angewandte Säure enthielt 20 g voraussetzlich wasserfreier Säure.
Resultat 445,4.

22) Für Säure $\dot{H}^3\dddot{S}$

Wasser 700 ccm
Kalilösung 100 ccm
Säure 20,62 (darin 20 g wasserfreie Säure)
Dichte 1,025
Temperaturerhöhung = 11°,4
Resultat 483,4.

23) Für die Säure $\dot{H}^2\dddot{S}$

Wasser und Kalilösung 800 ccm
Säure 16 ccm (darin 20 g wasserfr. S.)
Dichte 1,025
Temperaturerhöhung = 12°,5
Resultat 527,1.

24) Für die Säure $\dot{H}\dddot{S}$

Wasser und Kalilösung 800 ccm
Säure 13,4 ccm (darin 20 g)
Dichte 1,025
Temperaturerhöhung = 14°,2
Resultat 597,2.

25) Vergleicht man diese Resultate, so findet man, wie im § 19:

[396]

Säure.	Wärmemenge, Kali.	entwickelt vom Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dddot{S}$	597,2		597,2
$\dot{H}^2\dddot{S}$	527,1	77,8	604,9
$\dot{H}^3\dddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}^6\dddot{S}$	443,4	155,6	601,0
		Mittel	601,0

Versuche mit Aetznatron im Calorimeter.

26) Säure $\dot{H}^6\dddot{S}$ 46,5 g
Natronlösung 349,5
396,0

Berichtigt für spec. Wärme (0,797) 315,6
Glas 19
Apparat voll Wasser 7799,7
8134,3

Temperaturerhöhung = 1°,1
Resultat 447,4

27) Säure $\dot{H}\dddot{S}$ 24,6 g
Natronlösung 349,5
374,1

Wärmecapacität 0,797
Apparat voll Wasser 7818,7
Temperaturerhöhung = 1°,5
Resultat 608,7.

28) Wir haben also wie zuvor:

$\dot{H}^6\dddot{S}$	447,4	155,6	603,0
$\dot{H}\dddot{S}$			608,7

Zahlen, die etwas höher als die früheren sind.

Wenn die bei Vermischung der Säure mit Aetznatron erhaltenen Zahlen dieselben sind, wie die beim Kali, so darf man daraus schliessen, dass die Wärmeentwickelung, die man beim Vermischen von $\dot{N}a\dddot{S}$ mit 10 $\dot{H}$ [397] beobachtet, sich nicht bei Vereinigung der beiden Flüssigkeiten äussert, und dies würde vermuthen lassen, dass $\dot{N}a$ sich wenigstens mit 10 Atomen Wasser verbinden kann.

Versuche mit Kalk.

29) Um die Mengen der angewandten Substanzen zu bestimmen, wurde der Kalk wasserfrei gewogen; darauf in eine Flasche mit 700 g Wasser gebracht, löschte er sich und bewirkte eine Temperaturerhöhung. Man wartete nun, bis die Temperatur auf die der umgebenden Luft herabgekommen war, und fügte dann die Säure hinzu. Es muss bemerkt werden, dass ich, bei allen Versuchen mit Alkalien, darauf sah, dieselben in Ueberschuss anzuwenden, zunächst um der Sättigung der Säure gewiss zu sein, dann aber auch, damit, wenn das Alkali zufällig etwas Kohlensäure enthielt, diese nicht nur nicht entweichen und dadurch das Resultat trüben, sondern auch kein Bicarbonat bilden möchte, was gleichfalls das Resultat gestört haben würde. — Nach gemachter Vermischung befanden sich die Elemente offenbar in einer anderen Ordnung verbunden. Deshalb bestimmte ich allemal, wenn die Mischung flüssig war, die Wärmecapacität derselben durch einen directen Versuch. Dies konnte nun bei Anwendung von Kalk nicht geschehen, und daraus entsprang die Nothwendigkeit, sowohl die Zusammensetzung des Gemenges als die specifische Wärme jeder darin enthaltenen Substanz in Betracht zu nehmen.

30) Für die Säure $\dot{H}^6\ddot{S}$

Angewandte Substanzen.		Erfolgendes Gemenge.		Masse.
Säure	46,5 g	$\dot{C}a\ddot{S}+\dot{H}$	43,18 . 0,302	13,04
Kalk	53,1	$\dot{C}a\dot{H}$	51,19 . 0,2	10,24
Wasser	700,0	Wasser	705,23	705,23
		Glas		55
				783,51

[398] Temperaturerhöhung = 12°,3
Resultat 481,8.

31) Für die Säure $\dot{H}^2\ddot{S}$

Substanzen.		Erfolgendes Gemenge.		Wasser.
Säure	28,48	$\dot{C}a\ddot{S}+\dot{H}$	43,18 . 0,302	13,04
Kalk	53,1	$\dot{C}a\dot{H}$	51,19 . 0,2	10,24
Wasser	700		687,21	687,21
	781,58		781,58	
			Glas	55
				765,49

Temperaturerhöhung = 14°,2
Resultat 543,5.

32) Für die Säure $\dot{H}\dddot{S}$. Die Menge dieser Säure betrug 24,6 g, die übrigen Substanzen blieben dieselben. Temperaturerhöhung = 16°,5. Resultat = 628,3.

Addirt man zu diesen Zahlen die vom Wasser entbundene Wärmemenge, so erhält man:

$\dot{H}\dddot{S}$		628,3
$\dot{H}^2\dddot{S}$	543,4 + 77,8	621,3
$\dot{H}^3\dddot{S}$	481,8 + 155,6	637,4

Diese Versuche wurden im Calorimeter wiederholt.

33) Für die Säure $\dot{H}^6\dddot{S}$

Vor der Vermischung.		Hiernach.		Masse.
Kalk	106,37 Grm.	$\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}^2$	86,37 . 0,302	26,08
Säure	93,06	$\dot{C}a\dot{H}$	102,58 . 0,2	20,51
Wasser	206,70	Wasser	307,17	307,17
	496,13		496,12	
Glas und Apparat voll Wasser				7818,70
				8172,46
Temperaturerhöhung = 2°,4; Resultat				489,2

Dieser Versuch konnte mit zwei Fehlerarten behaftet sein, und dies veranlasste mich, ihn zu wiederholen. [**399**] Der erste Fehler besteht darin, dass man den Kalk nicht wasserfrei in den Calorimeter bringen kann; denn in diesem Zustande mit der Säure gemischt, verbindet er sich mit ihr nur unvollkommen oder erst nach beträchtlicher Zeit. Daher wurde der Kalk in einem Porzellanschälchen gewogen, gelöscht und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme zeigte die Menge des angewandten Wassers an. Die entstandene Kalkmilch erfordert eine ziemlich beträchtliche Zeit, um die Temperatur des Zimmers wieder anzunehmen; man muss sie also, um sie darauf zurückzuführen, in Eis stellen und umrühren; allein dessen ungeachtet kann es geschehen, dass das Thermometer den Boden des Gefässes berührt, und eine geringere Temperatur als die der Mitte der Masse anzeigt, was eine zu hohe Zahl geben würde. Die zweite Fehlerquelle kann im entgegengesetzten Sinne wirken. Der aus der Mischung erfolgende wasserhaltige schwefelsaure Kalk ist ziemlich teigig; es kann also geschehen, dass das Glas, welches sich in dem Apparat befindet, nicht genug umgeschüttelt wird, und dann theilt die Wärme sich nicht schnell genug den Wänden des Cylinders mit. Ich glaube nicht, dass diese Ursache in dem

angeführten Versuch mitgewirkt habe; indess, um diese Fehlerquellen zu vermeiden, und da der von mir angewandte Kalk keine Kohlensäure enthielt, so wurde die Menge desselben verringert, und überdies brachte ich einige Bleikugeln in den Apparat, welche eine vollständige Vermischung bewirkten.

34) Für die Säure $\dot{H}^6 \dddot{S}$

	Vor der Vermischung.	Nach der Vermischung.		Masse.
Kalk	42,5 g	$\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}^2$	86,37 . 0,302	26,08
Säure	93	$\dot{C}a\dot{H}$	18,53 . 0,2	3,70
Wasser	299		329,59	329,59
	434,5		434,49	
[400] Glas, Apparat voll Wasser, Blei				7823,80
				8183,07

Temperaturerhöhung = 2°,4

Resultat 490,9.

35) Für die Säure $\dot{H}^2 \dddot{S}$

	Vor der Vermischung.	Nach der Vermischung.		Masse.
Kalk	46,7	$\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}^2$	86,57 . 0,302	26,08
Säure	57,0	$\dot{C}a\dot{H}$	26,05 . 0,2	5,21
Wasser	307,7		298,27	298,27
	410,7		410,69	
Apparat voll Wasser, Glas, Blei				7823,7
				8153,26

Temperaturerhöhung = 2°,77

Resultat 564,6

Wiederholung dieses Versuchs gab Temperaturerhöhung = 2°,73;

Resultat 556,4.

36) Für die Säure $\dot{H}\dddot{S}$

	Vor der Mischung.	Nach der Mischung.		Masse.
Kalk	42,5	$\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}^2$	86,37	26,08
Säure	49,3	$\dot{C}a\dot{H}$	18,53	3,70
Wasser	324,5		311,39	311,59
	416,3		416,29	
Apparat u. s. w.				7823,70
				8164,87

Temperaturerhöhung = 3°,6

Resultat 645.

37) Fügen wir zu diesen Zahlen die vom Wasser entwickelte Wärme, so haben wir:

$\dot{H}\dddot{S}$	645	0	645
$\dot{H}^2\dddot{S}$	564,6	77,8	642,4
$\dot{H}^2\dddot{S}$	556,4	77,8	634,2
$\dot{H}^6\dddot{S}$	490,9	155,6	646,5
$\dot{H}^6\dddot{S}$	489,2	155,6	644,8
		Mittel	642,6

[**401**] Das Mittel der durch directe Vermischung und ohne Dazwischenkunft des Calorimeters erhaltenen Resultate ist 628,9. Diese Zahl ist nothwendig zu gering, da die Verbindung nicht so rasch vor sich gehen kann, als wenn man die beiden Flüssigkeiten vermischt, und da die Temperaturerhöhung weit beträchtlicher ist als im Calorimeter. Diese beiden gleichzeitigen Ursachen streben die Zahl zu klein zu machen. Nimmt man das Mittel aus diesen letzten Versuchen, 642,6 an, so kann man fragen: woher diese grosse Zahl; da doch die andern Basen sämmtlich eine Zahl nahe an 600 geben. Dies kann zwei Ursachen haben: 1) die beiden mit dem schwefelsauren Kalk verbundenen Atome Wasser entwickeln nothwendig Wärme, oder es wäre keine chemische Verbindung; 2) oder das Resultat ist der Gestarrung der Schwefelsäure zuzuschreiben [6]).

38) Um mich darüber aufzuklären, machte ich einen vorläufigen Versuch, der mir anzeigte, dass, wenn der Gyps gesteht, auf 1 Schwefelsäure ($\dddot{S}$) 36,5 Wärme entwickelt werden.

Ich machte einen anderen Versuch auf dem Wege der Mengung:

Das angewandte Glas wog 174,5 g × 019				33,15
Vor der Mischung.		Hernach.		
$\dot{C}a\dddot{S}$	100	$\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}^2$	120 × 0,302	36,24
Wasser	400	Wasser	380	380,00
				449,39

Temperaturerhöhung = 4°,9.

Dies giebt 37,7.

Ohne ganz genau zu sein, muss doch diese Zahl der Wahrheit nahe kommen. Die hauptsächlichste Fehlerquelle ist, dass die Verbindung des Gypses mit dem Wasser nicht augenblicklich geschieht, wodurch die Auffangung aller entwickelten Wärme schwierig wird.

Zieht man diese, obwohl zu geringe Zahl von dem [**402**] Mittel 642,6 ab, so erhält man 604,9 für die von der Schwefelsäure und dem Kalk entwickelte Wärme, die der wasserfreien Schwefelsäure zu 1076,1 genommen.

Aus diesem Versuch scheint mir hervorzugehen, dass die Gestarrung der Schwefelsäure für nichts zu achten bei der Wärmeentwicklung.

39) Vor diesen Versuchen hatte ich gesucht, die bei Verbindung des Kalks mit Wasser entwickelte Wärme zu messen. Hier das Resultat:

Wasserfreier Kalk	54
Wasser	200
Apparat	7809

Temperaturerhöhung = 5°,1. Resultat: 167,2.

Versuche mit Salzsäure.

40) Eine Salzsäure von der Zusammensetzung $\dot{H} + H Cl$ würde 0,802 Säure enthalten. Sie ist nicht bekannt. Eine Säure $= \dot{H}^6 + H Cl$ enthält 0,402 wasserfreie Säure; dies ist die concentrirteste Säure, die man im flüssigen Zustande kennt. Ihre Dichte ist 1,2.

Die Säure $\dot{H}^{12} H Cl$ enthält 0,252 wasserfreie Säure und hat die Dichte 1,125. Dieser bediente ich mich. Bei Vermischung mit Wasser entwickelt diese Säure noch Wärme, die ich durch folgenden Versuch zu bestimmen gesucht habe.

41) Säure $\dot{H}^{12} H Cl$ 112,5
Wasser 700

812,5 × 0,91 = 739,37

(0,91 ist die Wärmecapacität des Gemenges)
Glas 55
Temperaturerhöhung = 2°
Resultat für 1 Atom 50,84.

Wohlverstanden ist hier immer $\ddot{S} = 1$ zur Einheit genommen. Dies bringt das Atom von $H Cl$ auf 0,908.

[403] 42) Für Ammoniak:

Säure $\dot{H}^{12} H Cl$ 112,5
Wasser 700
Ammoniak 93,5

906,0 × 0,904 = 819

Glas 55
Temperaturerhöhung = 11°,4
Resultat 318,8
Derselbe Versuch, 14 Tage hernach wiederholt, gab dasselbe Resultat 318,8

43) Drei Versuche, mit denselben Quantitäten angestellt, aber zugleich die Säure und das Ammoniak mit dem Wasser vermischt, gaben die Temperaturerhöhung = 13°,15; 13°,05; 13°,4.

Resultate	367,7
	364,9
	374,7
Mittel	369,1.
Dies repräsentirt	318,8 + 50,84 = 369,64.

44) Für Aetzkali:

Säure $\dot{H}^{12}H\,Cl$	112,5
Wasser	300
	798,5 × 0,688.
Glas	55
Temperaturerhöhung = 16°,8	
Resultat	361,9.

45) Für Aetznatron

Säure	112,5
Natron	251,5
Wasser	500
	864 × 082
Glas	55
Temperaturerhöhung = 15°,4	
Resultat	3·76,4.

[404] 46)

Säure	56,2
Natron	117,8
Wasser	700
	874,0 × 0,883
Glas	55
Temperaturerhöhung = 7°,4	
Resultat	360
Mittel	368,2.

Fortsetzung. Bull. VIII, 81. 1841. — Pogg. Ann. **52,** 97. 1841.

[**97**] 47) Für das Kalkhydrat

Wasserfreier Kalk	34,04
Wasser zu dessen Löschung	114
Für die Säure	112,5
	260,54.

Nach der Vermengung hat man eine Flüssigkeit von der Dichte 1,165

Spec. Wärme der Flüssigkeit 0,719

Diese entspricht: $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\dot{\mathrm{H}}$	18,8 . 0,2	=	3,76
Lösung	241,7 . 0,719	=	173,78
	260,5.		
Für Apparat, Glas, Wasser			7823,0
			8000,54.

Temperatursteigerung = 1°,7

Diese Zahlen geben	435,2
Derselbe Versuch wiederholt gab	437,6.

[98] 48) Auf dem Wege der Mengung:

Wasserfreier Kalk	34,04
Wasser zur Bildung von Kalkmilch	609
Angewandte Säure	112
	755,02

Nach der Mengung: $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\dot{\mathrm{H}}$	18,8 . 0,2	=	3,76
Salzlösung	736,6 . 0,86	=	633,47
Glasgefäss			55
			692,23

Temperatursteigerung = 19°,7

Diese Zahlen geben 436,3

Derselbe Versuch, wiederholt mit einer Säure, die auf die Dichte 1,125 herabgebracht worden, gab die Temperatursteigerung = 20°,3 und daher das Resultat 449,6.

Wir haben also für die Wärme, die bei Sättigung eines Atomes Salzsäure durch Kalkhydrat entwickelt wird, die Zahlen:

435,2; 437,6; 436,3; 449,6; Mittel 439,7.

49) Nach Erlangung der ersten Zahl 435,2 wollte ich den Versuch auf eine andere Weise bewahrheiten. Ich mischte die Säure geradezu mit ungelöschtem Kalk. Mit Anwendung gleicher Mengen wie in § 47 erhielt ich 747,5; eine zu grosse Zahl, denn 135,2 + 167,2 (§ 39) = 602,4. Voraussetzend, dass ich mich im § 47 geirrt hätte, wiederholte ich den Versuch, und da ich beinahe die nämliche Zahl erhielt, prüfte ich das Resultat durch die Vermengungsmethode. Ich glaubte dann, dass die bei Verbindung des Kalks mit dem Wasser entwickelte Wärme schlecht bestimmt sei (§ 39), und wiederholte daher den Versuch. Die Resultate finden sich im § 51. Um meine Ideen noch

zu berichtigen, wollte ich die Wärmemenge kennen, die sich bei Verbindung des wasserfreien Chlorcalciums mit Wasser entwickelt. Das Resultat findet sich im § 52.

[**99**] 50) Eine genaue Messung der Wärmemenge, die sich bei Sättigung einer Säure durch wasserfreien Kalk entwickelt, ist schwierig. Bei dem ersten Versuch, der mir eine zu starke Zahl gegeben hatte, wandte ich einen Ueberschuss von Kalk an; ich musste also den Versuch wiederholen. Wendet man nur die streng erforderliche Menge Kalk an, so erhält man keine vollkommene Sättigung; der wasserfreie Kalk, mit einer Säure behandelt, wird hart und widersteht stark. Ein kleiner Ueberschuss an Kalk giebt dasselbe Resultat; die Flüssigkeit bleibt noch sauer, selbst wenn der angewandte Kalk pulverförmig ist. Behandelt man diesen verhärteten Kalk mit Wasser, so giebt er sogleich eine alkalische Reaction.

Ich fand, dass 22,5 Theile des Kalks, dessen ich mich bediente, zur Sättigung von 112,5 Salzsäure hinreichten. Ich machte den folgenden Versuch:

Kalk	23	} 135 . 0,61 = 82,35
Säure	112,5	
Glas		9
Apparat voll Wasser		7799,5
		7890,85

Temperatursteigerung = 2°,3

Dies giebt für das Atom*) 580,7.

51) Wasserfreier Kalk 25 } 137,5 . 0,61 = 83,8

Wasserfreier Kalk	25	} 137,5 . 0,61 = 83,8
Säure	112,5	
Glas		9
Apparat und Wasser		7799,5
		7892,3

Temperatursteigerung = 2°,4

Dies giebt für das Atom 606,1.

Die Flüssigkeit war noch schwach sauer.

52) Ich hoffte, dass ich, wenn ich zugleich Wasser hinzufügte, was die Säure verdünnen und den Kalk weniger verhärten musste, eine mehr der Wahrheit nahe kommende Zahl erhalten würde.

*) Die Flüssigkeit erwies sich noch sauer.

[**100**] Kalk 25 }
Wasser 150 } 287,5 . 0,77 = 221,4
Säure 112,5 }
Glas und Apparat 7808,5
8029,9

Temperaturzunahme = 2°,4. Daraus 612.

Wir haben also die Zahlen:
580,7; 606,1; 612,0; Mittel 592,9
Allein (§ 48) 439,7 + 163,03 = 602,75.

53) Angew. Substanz. Entstand. Gemenge.

Kalk	51	$\dot{C}a\dot{H}$ =	67 . 0,2 =	13,4
Wasser	200	Wasser =	184	184
	251		251	
Apparat und Wasser				7799,7
				7997,1

Temperaturzunahme = 1°,45. Daraus 161,4.

54) Angew. Substanz. Entstand. Gemenge.

Wasserfreier Kalk	102	$\dot{C}a\dot{H}$ =	134 . 0,2 =	26,8
Wasser	300		268	268
Schrot				5,4
Apparat und Wasser				7799,7
				8099,9

Temperatursteigerung = 2°,85. Daraus: 160,5

Da das erhaltene Gemenge zu teigig war, so konnte es nicht genugsam umgerührt werden, um alle seine Wärme dem Calorimeter abzutreten. Dies musste nothwendig die erhaltene Zahl zu gering machen. Nach Auseinandernahme des Apparats zeigte das Thermometer für die Kalkmilch eine höhere Temperatur als für das Wasser des Calorimeters.

Der Kalk, indem er sich mit dem Wasser verbindet, entwickelt also:

162,2 (§ 39); 161,4 (§ 53); 160,5 (§ 34); Mittel 163,03.

[**101**] 55) Um die bei Verbindung von Ca Cl mit 6 $\dot{H}$ entwickelte Wärme zu erfahren, mengte ich

geschmolz. Chlorcalcium 74,3 g
Wasser 300
374,3 . 0,719 = 269
Apparat, Wasser, Glas 7818
8087

Die Dichte der Lösung war 1,16
Temperaturerhöhung = 1°,5
Diese Zahlen geben 227,3.

56) Derselbe Versuch, mit einem andern Calorimeter wiederholt, gab:

Wasserfr. Chlorcalcium	74,3		
Wasser	300		
	374,3 . 0,719 =	269	
Der kupferne Apparat kam gleich		216,09	Wasser
Glas		21,11	
Stück Kienholz 123,39 . 0,65		80,20	
Wasser des Calorimeters		3925	
	Gesammte Masse	4511,40	

Dichte der aus dem Apparat genommenen Flüssigkeit, aräometrisch bestimmt, 1,165. — Temperatur der umgebenden Luft 17°,6. — Temperatur der Masse vor der Vermengung 15°. — Temperatur derselben nach der Vermengung 17°,9. — Temperatursteigerung = 2°,9. Daraus: 245,5.

Ich suchte diese Zahlen durch die Vermengungsmethode zu bestätigen (d. h. ohne Calorimeter); allein die erhaltene Zahl erwies sich viel zu gering (301). Dies rührt davon her, dass das wasserfreie Chlorid sich nicht rasch genug im Wasser löst, wodurch viel Wärme verloren geht.

Das Mittel aus beiden vorhergehenden Versuchen ist: 236,4.

[**102**] 57) Die Zahl 236,4 zeigt nicht alle Wärme an, denn Ca Cl entwickelt Wärme bei Verbindung mit 6 $\dot{H}$; allein Ca Cl + $\dot{H}^6$ absorbirt welche vermöge seiner Auflösung. Um eine wenigstens genäherte Idee von dieser Menge zu erhalten, machte ich einen Versuch:

Glas	40,75, entsprechend	7,74 Wasser
Wasser	250	
Ca Cl + $\dot{H}^6$	197,87	
	447,87 . 0,3908 =	175,0
		182,74.

Das Ganze hatte vor der Mengung die Temp.:	24°,8
nach der Lösung	11,5
Unterschied	13°,3.

Dies giebt für das Atom Chlorcalcium eine Verminminderung: 33,65.

Versuche mit Salpetersäure.

58) Die Versuche mit Salpetersäure wurden ganz auf dieselbe Weise gemacht. Die angewandte Säure hatte anfangs die Dichte 1,325.

Mittelst Mengung:

Wasser	500 Vol. (Cub. Cent.)
Kalilösung	300
Salpetersäure	100
	900

Dichte der entstehenden Flüssigkeit = 1,14. Wärmecapacität 0,777.

Die ganze Masse 900 . 1,14 . 0,777 =	797,2
Glas	55
	852,2.

Temperaturzunahme = 22°,4. Daraus für 1 Atom: 419,5.

[103] 59)

Wasser	700 Vol. (Cub. Cent.)
Kalilösung	150
Säure	50
	900

Dichte = 1,075. Wärmecapacität = 0,797

Gesammte Masse	771,09
Glas	55
	826,09.

Temperaturzunahme = 11°. Daraus: 399,5

Mittel beider Versuche 409,45.

60) Mit Natron.

Wasser	500 Vol. (Cub. Cent.)
Natronlösung	200 -
Säure	100 - von 1,325 Dichte
	800 Vol. Dichte 1,12

Wärmecapacität 0,86

Gesammte Masse 770,56 + 55 = 825,5

Temperatursteigerung = 21°,. Daraus: 410,9.

61)

Wasser	700 Vol.
Natronlösung	200 -
Salpetersäure	100 - von 1,325
	1000 Vol. Dichte 1,1

Wärmecapacität = 0,928

Temperaturzunahme = 16°,9. Daraus: 409,2

Mittel aus beiden Versuchen 410,05.

Versuche mit Ammoniak.

62) Diese Versuche wurden im Calorimeter gemacht.

Salpetersäure 133	$\left.\right\}$ 321 . 0,726 =	233,04
Ammoniak 184		
Glas		26
Apparat voll Wasser		7799,7
		8059,7

Temperaturzunahme = 2°,25. Daraus: 398,5.

[**104**] Da die Masse des Calorimeters zu gross war, so machte ich eine kleinere Masse, um grössere Temperaturveränderungen zu erhalten. Ich hatte überdies vernachlässigt, in meinem Tagebuch die umgebende Temperatur aufzuzeichnen, so dass ich nach sechs Monaten nicht mehr im Stande war, zu sagen, welchen Grad von Zutrauen die angegebene Zahl besitze.

63) Die angewandte Säure hatte die Dichte 1,3216.

Säure 132 Th.	$\left.\right\}$ 320	
Ammoniak 188 -		
Wärmecapacität 0,720 . 320 =		232,3
Glas		40
Apparat		220
Wasser		4100

Temperatur der umgebenden Luft 17°,5. Temperatur des Apparats anfangs = 12°, zuletzt = 16° — Temperaturerhöhung = 4°.

Berechnet man diese Data, so gelangt man zur Zahl 437,4, die nothwendig zu hoch ist: 1) weil der ganze Apparat unterhalb der umgebenden Luft geblieben ist; 2) weil das Innere des Apparats nicht auf dieselbe Temperatur wie die Masse des Calorimeters erkalten kann, und dadurch eine Wärmemenge in Rechnung zu nehmen kommt. Man kann also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der in den Calorimeter zu bringende Apparat seine Temperatur nicht während des Versuchs geändert hat, und dass die Temperaturzunahme nur auf den Rest des Calorimeters und auf das Wasser fällt. Man gelangt dann zur Zahl 407,8.

64) Bei Wiederholung dieses Versuchs mit derselben Menge Substanz wurde nach Einbringung des Apparats in den Calorimeter, sorgfältig gewartet, bis anscheinend die Temperatur gleichförmig war.

Temperatur der umgebenden Luft = 18°. Temperatur zu Anfang des Versuchs = 15°5; zu Ende = 19°,2. Unterschied 3°,7.

[**105**] Diese Zahlen geben 404,5.

Derselbe Versuch wiederholt gab 400,8.

Es scheint mir, dass die Flüchtigkeit des Ammoniaks, vermöge welcher die Verbindung mit der Säure beginnt, ehe selbst die beiden Flüssigkeiten vermischt werden, einen Wärmeverlust bewirken müsse.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen giebt 404,3.

Versuche mit Kalk.

65) Wasserfreier Kalk 34
Wasser zum Löschen desselben 150 } 317
Salpetersäure 133

Nach dem Versuch:

$\dot{C}a\dot{H}$	= 2,3 . 0,2	=	0,46
Lösung	= 314,7 . 0,67	=	210,84
Glas			27
Apparat voll Wasser			7799
			8037,30

Temperaturerhöhung = 2°,6. Daraus: 469,3.

Die Wiederholung dés Versuchs mit gleichen Mengen gab die Temperatursteigerung = 2°,6.

Da ich über die Temperatur der angewandten Kalkmilch zweifelhaft war, wiederholte ich den Versuch mit grösster Sorgfalt. Die Substanzen wurden in den nämlichen Mengen angewandt. Die Wärmecapacität der entstandenen Flüssigkeit fand sich = 0,678; die Temperaturzunahme = 2°,55. Dies giebt: 450,6.

66) Der Versuch wurde nochmals wiederholt.
Kalk 34, Wasser 200, Säure 133.

Nach der Mengung:

$\dot{C}a\dot{H}$	2,23 . 0,2	=	0,44
Lösung	364,77 . 0,72	=	262,6
Glas			27
Apparat und Wasser			7799,7
			8089,74

Temperaturzunahme 2°,45. Daraus: 435,6.

[**106**] 67) Wir haben also:

459,3; 459,3; 450,6; 435,6; Mittel 451,2.

Da diese Versuche schon vor ziemlich langer Zeit gemacht wurden, so wollte ich das Resultat nochmals prüfen. Hier die Data. Kalk, Wasser zum Löschen und Säure wie im § 65. Wir haben also nach dem Versuch:

$\dot{\text{Ca}}\text{H}$	2,3.02	=	0,46
Lösung	314,7.0,67	=	210,84
Glas		=	40
Apparat voll Wasser		=	4320,00
			4571,3.

Temperatur der umgebenden Luft = 17°,1. Temperatur vor dem Versuch = 15°,1, nach demselben = 19°,25, also Zunahme 4°,15.

Dies giebt: 451,7.

68) Zusammengefasst geben die angeführten Versuche folgende Tafel:

	$\dot{\text{H}}\dddot{\text{S}}$.	$\dot{\text{H}}^8\ddot{\text{N}}$.	$\text{H}^{12}\text{H}\,\text{Cl}$.
$\dot{\text{K}}$ Aq	601	409	361
$\dot{\text{N}}$ Aq	605	410	368
NH^3 Aq	598	404	368
$\dot{\text{Ca}}$ Aq	642	451	436

In diese Tafel sind die Mittelwerthe ohne alle Berichtigung aufgenommen; einleuchtend ist indess, dass die drei ersten Zahlen in jeder Spalte einander gleich sind, da sie nicht mehr von einander abweichen, als es die Beobachtungsfehler mit sich bringen.

Anlangend die Zahlen, welche die beim Kalk entwickelte Wärme ausdrücken, so sind sie alle zu gross; allein es ist im § 38 bewiesen, dass dies beim schwefelsauren Kalk von dem Wasser herrührt, welches [**107**] derselbe bindet; so verhält es sich auch bei den beiden andern. Bis jetzt kann man also annehmen, dass alle versuchten Salze eine gleiche Wärmemenge mit derselben Säure entwickeln. Daraus folgt, dass, wenn die Ziffern in jeder senkrechten Spalte gleich sind für alle Basen, in jeder wagerechten Spalte zwischen den Zahlen, die von Einer Basis mit verschiedenen Säuren geliefert werden, ein constantes Verhältniss besteht, und dies Verhältniss dasselbe ist für jede Base (vorausgesetzt jedoch, das Salz sei neutral und

wasserfrei)[7]. Man braucht also nur die von irgend einer Säure mit irgend einer Base entwickelte Wärme zu kennen, um die entweder von dieser Base mit allen übrigen Säuren oder von dieser Säure mit allen übrigen Basen entwickelte Wärme je nachdem das eine oder andere dieser Verhältnisse noch nicht bekannt sein sollte, zu bestimmen. Zwar könnte man einwenden, das Gesetz auf alle Basen anzuwenden sei eine zu grosse Verallgemeinerung, und die Zahlen könnten wohl für gewisse Gruppen von Basen verschieden sein. Allein es steht zu hoffen, dass diese Aufgabe bald gelöst sein werde.

Thermoneutralität.

69) Für jetzt erfordert eine andere Erscheinung unsere Aufmerksamkeit. Nimmt man zwei Lösungen neutraler Salze, die gleiche Temperatur haben und durch gegenseitige Zersetzung zwei neue Salze erzeugen, so ändert sich die Temperatur nicht; ein anderes Mal ist die Temperaturveränderung kaum wahrnehmbar, so dass neutrale, zusammengemengte Lösungen *thermoneutral* sind.[8])

Die Erklärung ist ganz durch die obige Tafel gegeben. So giebt die Tafel

für $\dot{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{N}}}$ 451
- $\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$ 601
Summe 1052.

[**108**] Nach der Mengung hat man

für $\dot{\text{Ca}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}^{2}$ 642
- $\dot{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{N}}}$ 409
Summe 1051

wobei zu bemerken, dass ich keine Ziffer berichtige. Nimmt man

$\text{Ca}\overline{\text{Cl}}\,\text{Aq} = 436$ und $\dot{\text{Ca}}\dddot{\text{S}}\,\text{Aq} = 642$
$\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}} = 601$ - $\text{KCl} = 361$
1037 1003

so zeigt sich ein Unterschied; allein die Ursache ist klar: es war vor dem Versuch mehr Wasser gebunden als nach demselben, und die Thermoneutralität ist nur dann vollkommen, wenn alle Bedingungen gleich sind, d. h. wenn zwei wasserfreie

Salze zwei ebenfalls wasserlose Salze erzeugen, oder auch, wenn in beiden Fällen eine gleiche Menge Wasser gebunden wird.

70) Wir haben vorhin bei den Zahlen der Tafel vorausgesetzt, dass alle Basen mit der nämlichen Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln, und dennoch können wir nicht annehmen, dass ihre Verwandtschaften gleich seien, indem die Thatsachen das Gegentheil beweisen. Man könnte also vermuthen, dass die entwickelte Wärme nicht das Maass der Verwandtschaft sei, und das ist sicher die Aufgabe, die am meisten verdient unter richtigem Gesichtspunkt aufgefasst zu werden. Zu dem Ende ist zu bemerken, dass die in der Tafel aufgeführten Zahlen nicht wirklich die durch Verbindung einer Säure mit einer Base entwickelte Wärme ausdrücken, sondern nur den Unterschied zwischen der vom Wasser und der von der Säure entwickelten Wärmemenge. Die Tafel lehrt, dass dieser Unterschied für jede Säure eine constante Grösse ist. Es bleibt also zu wissen, ob die Wärmemenge, die vom Wasser bei Verbindung mit [**109**] verschiedenen Basen entwickelt wird, gleich sei oder nicht.

71) Zuvörderst kann man, vom Gesetz der Thermoneutralität ausgehend, sich fragen, welchen Einfluss auf dasselbe die eine oder andere der beiden Hypothesen von der Gleichheit oder Nichtgleichheit der entwickelten Wärme ausüben würde. Klar ist zunächst, dass die Thermoneutralität nicht gestört werden würde, wenn die entwickelte Wärme für alle Basen gleich wäre; denn das liefe darauf hinaus, zu allen Zahlen der Tafel eine gleiche Zahl hinzuzufügen. Allein sie würde auch nicht gestört sein, wenn die Mengen verschieden wären. Denn fügt man, in dem obigen Beispiel, verschiedene Grössen zum Kali und zum Kalk hinzu, z. B. a und b, so ist die Summe der entwickelten Wärme in beiden Fällen vermehrt um die Grösse $a + b$. Man hat offenbar:

Vor der Zersetzung		Nach der Zersetzung	
$a + \dot{K}\dddot{S}$	$= 601 + a$	$a + \dot{K}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$	$= 410 + a$
$b + \dot{C}a\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}Aq$	$= 451 + b$	$b + \dot{C}a\dddot{S}Aq$	$= 642 + b$
	$1052 + a + b$		$1052 + a + b$

Es ist also gewiss, dass die Thermoneutralität der Lösungen durch einen ungleichen Zusatz von Wärme nicht gestört sein würde; und folglich kann uns die Thermoneutralität zu keinem Schluss über die vom Wasser entwickelte Wärmemenge berechtigen. Man muss also die Erfahrung befragen.

72) Im § 54 haben wir gesehen, dass die vom Kalk, beim Uebergange in den Hydratzustand, entwickelte Wärme 163 ist, und im § 20 führte ich an, dass das Kali sich in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinde.

Da ich mir wasserfreies Kali für den Augenblick nicht verschaffen konnte, so schmelzte ich das Hydrat.

Bei einer fast Rothglühhitze hörte die Wasserentwicklung vollständig auf, und das Kali erschien als eine [110] ganz durchsichtige Flüssigkeit. Es wurde darauf auf eine Metallplatte ausgegossen und in einem recht trocknen Glase aufbewahrt. Gewöhnlich nimmt man an, das so behandelte Kali sei $\dot{K}\dot{H}$. Zwei vorläufige Versuche, nach der Mengungsmethode ausgeführt, gaben für's Minimum 303 und für's Maximum 344.

Ich glaube, die wahre Zahl liegt zwischen diesen Extremen. Für den Augenblick braucht man nur zu wissen, dass das Kalihydrat, $\dot{K}\dot{H}$, und um so mehr das wasserfreie Kali, mit Wasser weit mehr Wärme entwickelt als der wasserfreie Kalk. Es ist also einleuchtend, *dass die mächtigste Base auch die ist, welche bei ihrer Verbindung die meiste Wärme entwickelt.*

Constitution der schwefelsauren Salze.[9])

73) Bisher haben wir untersucht, was bei Bildung von Neutralsalzen vorgehe. Nicht minder Interesse bietet das Studium der sauren Salze dar, besonders seit den schönen Untersuchungen von *Graham*. Wir kennen vom Kali zwei saure Sulfate, $\dot{K}\dddot{S}^2$ und $\dot{K}\dddot{S}^2\dot{H}^2$. Zunächst fragt es sich hier, in welchen Verhältnissen diese beiden Salze zu einander stehen? — Jedermann ist über das erstere einverstanden; man vergleicht es mit dem sauren chromsauren Kali, $\dot{K}\dddot{C}r^2$. *Graham* geht sogar weiter; er glaubt, die von *H. Rose* entdeckten Verbindungen der Chloride mit der wasserfreien Säure gehören zu derselben Klasse, wie $K\bar{C}l + \dddot{S}$.

Anlangend die Zusammensetzung des zweiten dieser Salze, so sind die Meinungen getheilt. *Berzelius* betrachtet es als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und Wasser, als $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. *Graham* legt diesem Salze eine andere Constitution bei. Dieser geschickte Denker hat entdeckt, dass die Salze, besonders die schwefelsauren, nicht alles Wasser, welches sie enthalten, mit gleicher Kraft zurückhalten, dass z. B. beim $\dot{Z}n\dddot{S}\dot{H} + 6\dot{H}$ [111] eine Temperatur von 100° zur Vertreibung der 6 Atome hin-

reicht, das letzte Atom aber erst bei 237°,7 verjagt wird. Durch Zusatz von schwefelsaurem Kali bildet es $\dot{Zn}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S} + 6\dot{H}$, welches alles Wasser bei 121°,1 abgiebt. Daraus schliesst *Graham*, dass das schwefelsaure Kali genau dasjenige Atom Wasser ersetzt habe, welches mit grösserer Kraft gebunden war; weshalb er dann dieses, zur besseren Bezeichnung, salinisches Wasser nennt. Ueberdies wissen wir, dass die freien Säuren meistens das letzte Atom Wasser mit weit mehr Kraft zurückhalten und es nur gegen eine Base abgeben. Daher der Name basisches Wasser zur Bezeichnung des ersten Atoms Wasser. Nach *Graham* ist das Bihydrat der Schwefelsäure zusammengesetzt aus schwefelsaurem Wasser und einem Atom Wasser $= \dot{H}\ddot{S} + \dot{H}$; und, wenn man das salinische Wasser durch schwefelsaures Kali ersetzt, hat man nach ihm: $\dot{H}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$, die Zusammensetzung des sauren schwefelsauren Kali*). Diese Formel ist also wesentlich verschieden von der ersteren, und giebt nicht einmal genau all den Unterschied, der zwischen den beiden Betrachtungsweisen besteht.

74) Diese letzte Ansicht betrachtet also $\dot{H}$ und $\dot{K}\ddot{S}$ als Aequivalente, vermöge der Stelle, die sie in einigen Verbindungen einnehmen. Wenn ich nach gewöhnlichen Analogien der Chemie frage: Können aber diese beiden Substanzen äquivalent sein? so antworten sie: Ja; das schwefelsaure Kali, hinzugefügt, verbleibt, wegen seiner Feuerbeständigkeit, in der Verbindung, und das Wasser, als die flüchtigere Substanz, überlässt ihm seine Stelle. Richtet man aber dieselbe Frage an die Thermochemie, so antwortet sie positiv mit Nein. Die beiden Substanzen können nicht als Aequivalente in dieser Verbindung betrachtet werden.

Wenn $\dot{K}\ddot{S}$, bei Hinzufügung zu $\dot{H}\ddot{S}\dot{H}$, nichts thäte [**112**] als das zweite Atom Wasser in der Verbindung zu ersetzen, so würde keine Wärme entwickelt werden. Macht man aber den Versuch, so findet man eine beträchtliche Entwicklung, — die man also nicht in Rechnung gezogen hat. Hier wird jedoch dem Leser wahrscheinlich ein Einwurf beifallen, der nämlich, dass die Schwefelsäure sich mit mehr als zwei Atomen Wasser verbindet, und dass das zweite Wasseratom, indem es vom schwefelsauren Kali verdrängt wird, zum dritten Wasseratom wird, und deshalb eine Wärmemenge, wie im § 20 angegeben, entwickelt.

Dieser Einwurf zerfällt aber in sich; denn wenn man zu

---

*) Elements of chemistry. p. 328.

$\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ ein Atom Wasser hinzufügt, findet keine Wärmeentwicklung statt. Es wird also einleuchten, dass in dem sauren wasserhaltigen Sulfat das neutrale Sulfat nicht das zweite Atom Wasser ersetzt, und also die Formel $\dot{H}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$ nicht mehr angenommen werden kann.

75) Allein, drückt die Formel $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ die wahre Constitution der Substanz aus? Ich glaube auch dieses nicht. Vermischt man $\dot{K}\dddot{S}$ und $\dot{H}\dddot{S}$, so findet eine Wärmeentwicklung statt; allein es ist schwer dies geradezu zu messen, da das Gemenge erstarrt, nicht homogen wird, und die Mittheilung der Wärme zu langsam geschieht. Man gelangt aber auf indirectem Wege [10]) zur Bestimmung dieser Grösse, wenn man den Satz von der Constanz der Summen entwickelter Wärme zum Grunde legt.

Man bringe gepulvertes $\dot{K}\dddot{S}^2$ in den inneren Apparat des Calorimeters, und stelle darin ein Gefäss mit Ammoniak. Man bewirke die Mengung und bestimme die Wärmeentwicklung, wie es bei allen früheren Versuchen geschehen. Nach dem Versuch bleibt neutrales Sulfat im Calorimeter, und zwar wegen seiner geringen Löslichkeit, in Pulverform, während die Flüssigkeit ein [**113**] Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak enthält.

Hier die Ergebnisse des Versuchs:

Saures Sulfat 77, Ammoniak 94, Apparat 232, Wasser 4100.

Nach dem Versuch:

Neutrales unlösliches Sulfat	51 . 0,169 =	8,169
		60
Ammoniakflüssigkeit	120 . 0,0 (angenähert)	222
		4100
	Gesammtmasse	4390

Temperaturzunahme = 2°,3. Daraus 406.

Dies Resultat ist leicht auszulegen. Die Wärmemenge von $\dot{H}\dddot{S}$ bei Sättigung eines Alkalis ist 601. Dieselbe Säuremenge, nach vollständiger Sättigung (Verdünnung) mit Wasser, entwickelt bei der Sättigung mit Alkali nur 407. Im vorliegenden Fall fällt die entwickelte Wärme ganz mit dieser Zahl zusammen. Daraus folgt, dass $\dot{K}\dddot{S}$, bei Verbindung mit $\dddot{S}$, so viel Wärme entwickelt, als diese möglicherweise mit Wasser entwickeln kann, also weit mehr als es das zweite Wasseratom für sich kann. Alle bei Bildung von $\dot{K}\dddot{S}^2$ entwickelte Wärme besteht also aus folgenden Grössen:

$\dot{K}$ entwickelt bei Verbindung mit Wasser	x
$\dddot{S}$ entwickelt bei Verbindung mit Wasser	510
$\dot{K}$ und $\dddot{S}$, beide mit Wasser verdünnt, bei gegenseitiger Verbindung	407
	$x + 917$
$\dot{K}\dddot{S}$ bei Verbindung mit $\dddot{S}$	510.

Stellen wir die Zahlen, welche die entwickelten Wärmemengen bezeichnen, zwischen die Substanzen, die sie entwickeln, so haben wir $\dot{K}\, x + 917\, \dddot{S}\, 510\, \dddot{S}$.

[114] 76) Um bestimmt zu wissen, welchen Platz dem Wasser in dem sauren Salze beizulegen, müsste man die von demselben entwickelte Wärmemenge kennen; allein diese zu bestimmen, ist, wegen ihrer Kleinheit, sehr schwierig. Nennen wir sie für jetzt y; da y sehr gering ist, so wird die Verbindung sein:

$$\dot{K}\, x + 917\, \dddot{S}\, 510\, \dddot{S}\, y\, \dot{H}.$$

Das wasserfreie Salz ist also $\dot{K}\dddot{S}$, das wasserhaltige: $\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{H}$, und so sehen wir verschwinden, was in der Ansicht, diese beiden Substanzen als zwei verschiedenen Klassen angehörig zu betrachten, Widersprechendes lag. Sie sind verschieden wie ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Salz, aber nicht wie zwei verschiedenartig constituirte Salze.

77) Aus dem Vorherigen sieht man, dass die Kenntniss der entwickelten Wärmemengen ein unumgängliches Element wird, um uns von dieser oder jener Substanz eine Idee zu machen. Man fragt sich, welches Verhältniss zwischen den Grössen $x + 917$ und 510 und y besteht. Man sieht die dringende Nothwendigkeit einer guten Bezeichnung, die der Wissenschaft denselben Dienst leistete, wie die von Herrn *Berzelius* eingeführten Formeln.

Fortsetzung. Bull. IX, 13—33. 1841. Pogg. Ann. **53**, 449—512 und 535—547. 1841.

78) Ausser der so eben erörterten Frage über die Constitution des sauren schwefelsauren Kalis giebt es eine andere, die, glaube ich, hier am Platz ist. Es fragt sich nämlich, ob die Sauerstoffsäuren, welche sich im Hydratzustande befinden, als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen. Zufolge dieser Theorie, die man *Davy* verdankt, und die *Dulong* zuerst auf die Constitution einer organischen Säure ausgedehnt hat, wird die Schwefelsäure $\dot{H}\dddot{S}$ zu $H^2 + \ddddot{S}$ und das schwefelsaure Kali $\dot{K} + \dddot{S}$ zu $K + \ddddot{S}$. Es würde unnütz sein, mich über diese beiden Alternativen auszulassen; in allen guten Lehrbüchern der Chemie

schenkt man ihnen ganz die Beachtung, die sie verdienen. Alle Chemiker ersten Ranges kommen, nachdem sie alle Gründe dafür und dawider erschöpft haben, darin überein, die Frage als nicht entschieden zu betrachten, aber alle sind zugleich darüber eins, dass die Formel $\dot{K} + \dddot{S}$ die meisten Analogien für sich habe.

Sehen wir also, ob nicht das Studium der Interposition des Wärmestoffs uns zur Lösung des so oft und so vergeblich versuchten Problems führen könne.

79) Aus dem in den früheren Paragraphen Gesagten leuchtet ein, dass es eine wesentliche Bedingung ist, die Wärmemenge zu kennen, die von jedem, als Bestandtheil irgend einer Verbindung sich einordnenden wägbaren Atom verdrängt wird. Da die Schwierigkeiten des Versuchs nicht gleich sind für alle Verbindungen, so muss man diejenigen auswählen, welche am handlichsten sind. [**500**] Es scheint gleichgültig für die Wissenschaft zu sein, ob die Frage für das schwefelsaure Kali entschieden werden könne. Allein da das schwefelsaure Wasser uns mehr bekannte thermische Elemente liefert, so werde ich diesem den Vorzug geben. Die beiden Alternativen sind also, zu wissen, ob dies Sulfat als $\dot{H} + \dddot{S}$ oder als $H + \ddddot{S}$ zusammengesetzt ist. Nehmen wir zuvörderst an, die Summe der entwickelten Wärmemengen sei gleich in beiden Fällen. Dann kommt die Frage darauf zurück, ihre Vertheilung zu kennen, und was die Summe betrifft, so wird sie offenbar zusammengesetzt sein: 1) aus der Wärme, die durch Oxydation des Wasserstoffs zur Bildung des Wassers entwickelt wird, 2) aus der Wärme, die durch Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser verdrängt wird, 3) aus der Wärme, die durch Oxydation des Schwefels oder durch Bildung der Schwefelsäure entbunden wird.

80) Was die durch die Wasserbildung entwickelte Wärme betrifft, so kann sie als nahe bekannt angesehen werden. *Dulong* hat gefunden, dass ein Liter Sauerstoff, bei 0° C. und $0^m,76$ Druck, 6213 Wärme-Einheiten (d. h. die Erwärmung von 6213 g Wasser um 1° C. nöthige Wärme) liefert. Ich fand für dieselbe Gasmenge, im Mittel aus fünf Versuchen, 6229,2. Bezieht man diese Wärmemenge auf 1 g Sauerstoff, das wir als Ausdruck für ein Atom nehmen wollen, so hat man 4337 und 4356. Nehmen wir 4350.

81) Wir haben früher gesehen, dass die wasserfreie Schwefelsäure, für die Einheit ihrer Menge, bei Verbindung mit dem ersten Atom Wasser, 310 Wärme entwickelt. Allein das Aequivalent der Schwefelsäure ist 5,01, wenn das des Sauerstoffs = 1.

Beziehen wir also die angezeigte Wärmemenge auf 1 g Sauerstoff, so haben wir 1550.

82) Die durch Oxydation des Schwefels entwickelte Wärmemenge ist schwer zu bestimmen. Ich glaubte anfangs [**501**] ohne Schwierigkeit dazu gelangen zu können. *Dulong* fand, im Mittel aus drei Versuchen, dass ein Gramm Schwefel bei Umwandlung in wasserfreie Schwefelsäure, 2601 Wärme liefere*). Man brauchte also nur diese Zahl zu verdoppeln, um die Wärme von der Bildung eines Aequivalents Schwefel zu erhalten. Allein dieses würde die Summe der Wärme von drei Aequivalenten Sauerstoff sein.

Um zu erfahren, welcher Theil dieser Summe von jedem der Sauerstoff-Aequivalente herrühre, glaubte ich zunächst, die bei Bildung der Schwefelsäure entstehende Wärme bestimmen zu müssen. Als ich indess die Verbrennung des Schwefels in einem Calorimeter**) mittelst eines Luftstroms vornehmen wollte, gelangte ich nicht zum Ziel. Ich fügte also der Luft so viel Sauerstoff zu, dass die Verbrennung unterhalten, doch aber keine Schwefelsäure gebildet wurde. In drei Versuchen erhielt ich für 1 g Schwefel.

1)	2744,3	*Dulong*	2719,5
2)	2532		2452
3)	2437		2632.

Man sieht, dass die Zahlen beider Reihen zwischen denselben Grenzen schwanken. Ich glaubte anfangs, es hätte sich Schwefelsäure gebildet. Ich machte also den zweiten Versuch, indem ich die Producte der Verbrennung mit dem Ueberschuss der Luft durch eine Reihe von zehn, halb mit Wasser gefüllten Condensatoren streichen liess. Es ist klar, dass alle, oder wenigstens die meiste Schwefelsäure, die sich durch die Verbrennung gebildet haben mochte, in dem Wasser des ersten Condensators befinden musste. Allein dieses enthielt nicht mehr Schwefelsäure als das Wasser des letzten Condensators, d. h. [**502**] es enthielt nur eine Spur; denn Chlorbarium erzeugte darin einen Niederschlag, der bis auf eine Spur unlöslichen Sulfats in Säuren löslich war. Ich wiederholte also den Versuch mit reinem Sauerstoff, erhielt aber dasselbe Resultat, d. h. diese Verbrennung

*) Compt. rend. T. VII p. 876. (Annal. Bd. XXXXV S. 466.)

**) Von ähnlicher Einrichtung wie der von *Dulong*, dessen Princip übrigens, so viel ich weiss, zuerst von *J. Watt* angegeben ist. S. *Crell's* Annalen, 1786, Bd. I S. 138.

erzeugte nur schweflige Säure. Wir haben also für die Erzeugung eines Aequivalents schwefliger Säure 5202.

83) Ich habe mehrere Versuche gemacht, um die vom dritten Sauerstoffatom der Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge kennen zu lernen, aber ohne Erfolg. Ich werde nur summarisch davon sprechen. Die schweflige Säure übt auf die Salpetersäure eine instantane Wirkung aus, die zugleich heftig ist, so dass man sich genöthigt sieht, sie zu mässigen, durch Verdünnung der Salpetersäure bis zu einem gewissen Grad. Ich musste dies Verfahren aufgeben: 1) weil man bei einer etwas beträchtlichen Menge Salpetersäure zu lange operiren muss, und dies die Angaben des Calorimeters unsicher macht, indem zu bedeutende Berichtigungen erforderlich werden; 2) weil selbst, wenn man vollkommen übereinstimmende Zahlen erhielte, sie doch nur Werth haben würden, wenn man die thermochemische Constitution der Salpetersäure vollkommen kennte, und so weit sind wir noch nicht.

Die schweflige Säure verwandelt das Bleihyperoxyd ($\dot{Pb}$) augenblicklich in schwefelsaures Bleioxyd. Um daraus die gesuchte Zahl abzuleiten, muss man kennen: die Wärmemenge, welche bei Verbindung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd frei wird, und die Wärmemenge, welche das zweite Sauerstoffatom bei der Bildung des braunen Oxyds entwickelt. Die erstere Menge ist nicht schwierig zu erhalten; allein die zweite fehlte mir. — Ein anderes Mittel zu versuchen war: die Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff und schwefliger Säure mit Sauerstoff; allein das Zerplatzen eines meiner Gasometer nöthigte mich, diesen Weg zu verlassen, [**503**] um ihn, nachdem einige Abänderungen an den Apparaten angebracht worden, wieder aufzunehmen.

84) Für den Augenblick wollen wir uns also mit einer Voraussetzung begnügen [11]). Offenbar würde die Annahme abgeschmackt sein, dass das letzte Atom mehr Wärme entwickle als das erste und zweite; wahrscheinlich ist, dass es weniger entwickelt; allein, nehmen wir an, die drei Atome entwickeln eine gleiche Wärmemenge, dann haben wir für die Summe der entwickelten Wärme:

aus der Verbindung von	S	mit	2O	= 5202
	SO^2	-	O	= 2601
	H^2	-	O	= 4350
	$\dot{H}$	-	$\ddot{S}$	= 1550
				13703.

Sehen wir jetzt die Vertheilung der Wärme in der Hypothese, dass die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $H + \ddddot{S}$ vorgestellt werde. Auch hier nehme ich an, dass jedes der vier Atome eine gleiche Wärmemenge entwickle und die Summe constant bleibe. Dann haben wir: Wärme aus der Verbindung

von	S	mit	2O		5202
-	SO^2	-	O		2601
-	SO^3	-	O		2601
-	SO^4	-	H		3298
					13702.

Wir sehen, dass selbst in der so wahrscheinlichen Voraussetzung ein jedes der vier Sauerstoffatome gleichviel Wärme entwickle, diese Formel zu einer offenbaren Ungereimtheit führt, zu der Annahme nämlich, dass der Wasserstoff zu $\ddddot{S}$ eine Verwandtschaft hätte grösser als die, welche die Elemente dieser hypothetischen Substanz unter einander verknüpfte, und dass, ungeachtet dieser grossen Verschiedenheit, der Sauerstoff mit der wasserfreien Schwefelsäure ($\ddot{S}$) verbunden bliebe, und nicht zum Wasserstoff (Ħ) überginge, obwohl er mit [**504**] diesem letzteren 4350 und mit $\ddot{S}$ bloss 2601 Wärme entwickelt.

Um recht die Unmöglichkeit der Annahme dieser Hypothese einzusehen, braucht man nur zu bedenken, mit welcher Leichtigkeit der Wasserstoff, der schon verbunden ist, d. h. der seinen Wärmestoff zum Theil verloren hat, der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht. Man darf z. B. nur Schwefelwasserstoffgas durch eine mit Schwefelsäurehydrat ($\dot{\text{Ħ}}\ddot{S}$) befeuchtete Röhre treiben, um sogleich eine Ablagerung von Schwefel zu sehen, deren Ursprung nicht zweifelhaft sein kann, da man fast zu gleicher Zeit am andern Ende der Röhre einen sehr starken Geruch nach schwefliger Säure verspürt. Hr. *A. Vogel* giebt sogar an, dass diese Wirkung erst aufhöre, wenn die Säure mit drei Atomen Wasser verdünnt ist *). Noch mehr, man erwähnt sogar, dass der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure Sauerstoff entziehe.

Noch grösser würden die Schwierigkeiten, wenn man das Kalium in Gegenwart von $\ddddot{S}$ voraussetzt. Da das Kalium weit mehr Wärme mit dem Sauerstoff entwickelt als der Wasserstoff, so müsste man voraussetzen, dass die Verbindung $\ddddot{S}$ neben ihm

*) Handbuch der theoretischen Chemie, von *L. Gmelin*, 1827, Bd. I S. 318.

bestehe, während wir wissen, dass schon $\dot{K}\,\ddot{S}$ Sauerstoff an das Kalium abtritt.

Es bleibt also den Vertheidigern der Theorie, welche die wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren ansehen, nur eine Hypothese, die: dass die Summe des entwickelten Wärmestoffs nicht constant wäre. Wenn man ein wenig nachdenkt, so sieht man bald, dass dies darauf hinausläuft, zu sagen, die Elemente behalten in diesen Verbindungen einen Theil ihres Wärmestoffs, der, unserer Annahme nach, entwickelt werden muss. Allein da dies nur von Verbindungen angenommen werden kann, die eine wenig stabile Constitution besitzen, und, unter **[505]** Wärme-Entwicklung, leicht zu der andern Ordnung übergehen, so glaube ich, dass der parteiischste Vertheidiger der Theorie von den Wasserstoffsäuren Anstand nehmen werde, diese Theorie auf das schwefelsaure Kali anzuwenden.

Man sieht aus dem oben Gesagten, dass jede aus einem andern Zweige der Wissenschaft geschöpfte Betrachtung, die zur Annahme der Formel $K\overset{....}{S}$ (Oxysulphion of potassium; *Daniell;* Sulphatoxide, *Graham*) führen würde, zu einem ungereimten Resultate führt, folglich entweder im Princip oder in der Anwendung auf falschen Schlüssen beruht.

85) In der letzten Zeit ist eine sehr merkwürdige Arbeit von Hrn. *Daniell* erschienen*). In dieser Arbeit, die ich für ein Muster wissenschaftlicher Unparteilichkeit halte, hat Hr. *Daniell,* mittelst einer constanten Säule, die Wirkung eines Volta-schen Stromes auf Salzlösungen untersucht. Er schaltete in die Kette zwei Zersetzungs-Apparate ein, von denen der eine ein blosses Voltameter voll Schwefelsäure war, der andere aber ein Voltameter mit zwei Zellen, die durch eine gekrümmte Röhre verbunden und mit einer Salzlösung gefüllt waren. Der Verfasser fand, dass beide Voltameter eine gleiche Menge Gas lieferten, d. h. dass die Menge des zersetzten Wassers in beiden gleich war. Als er aber aus einer der Zellen des Voltameters mit Scheidewand die Salzlösung herausnahm, fand er, dass eine Zersetzung des Salzes und Fortführung seiner Bestandtheile stattgefunden hatte. Die zur Zinkode hingeführte Menge Säure war äquivalent (oder beinahe) der entwickelten Sauerstoffmenge, und die zur Platinode hingeführte Menge Base entsprach dem entwickelten Wasserstoff. Um sich über diesen Versuch

*) *F. Daniell,* on the electrolysis of secondary compounds. Philosoph. Transact. 1839, p. 99, et 1840, p 209.

aufzukklären, ersetzte der Verfasser das einfache Voltameter durch eine Glasröhre, in der Chlorblei [**506**] schmelzend erhalten wurde. Es setzte sich Blei an der Platinode ab, während sich an der mit Graphit bewaffneten Zinkode Chlor entwickelte. Die Menge des abgelagerten Bleis fand sich äquivalent der in dem Zellen-Voltameter, welches die Salzlösung enthielt, entwickelten Wasserstoffmenge.

Aus diesem Versuche schliesst er, dass, da eine und dieselbe Kraft, wenn sie unter gleichen Umständen wirkt, nicht eine einfache Wirkung auf einen Punkt und eine doppelte auf einen andern ausüben könne, das Erscheinen des Gases in dem Zellen-Voltameter nur eine secundäre Wirkung sei, die sich nur folgendermaassen erklären lasse: das schwefelsaure Kali ist eigentlich $K + \overset{....}{S}$. Der Strom führt K zur Platinode, wo es Wasser zersetzt und Wasserstoff entbindet, und $\overset{....}{S}$ zur Zinkode, wo sich unter Sauerstoff-Entwicklung wasserhaltige Schwefelsäure bildet. Dies Resultat steht, wie man sieht, in offenem Widerspruch mit dem, zu welchem man durch die Thermochemie geführt wird. Dies zwingt mich, seine Haltbarkeit näher zu prüfen.

86) Offenbar ist der eben angeführte Schluss nur zulässig in der Annahme, dass das Voltameter ein absolutes Maass der Wirkung des Volta'schen Stromes liefere. Meines Wissens berechtigt aber nicht nur nichts zu dieser Voraussetzung, sondern diese beruht sogar auf einer andern noch weit gewagteren Hypothese*), der [**507**] nämlich, dass die Kraft, welche die Elemente irgend eines zusammengesetzten Körpers verbunden hält, durchaus gleich sei der Kraft, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyten vereinigt hält. Hier ist eine Petitio principii.[12])

Wenn die sonach zur Basis des ganzen Systems angenommene

---

*) Die Deutlichkeit, mit der Hr. *Daniell* sich ausdrückt, kann keinen Zweifel bei dem Leser zurücklassen. Man liest in seiner Abhandlung p. 108: Indeed, we must lay it down as a fundamental principle, in discussing the results of all these experiments, that the force which we have measured by its definite action, at any one point of a circuit cannot perform more than an equivalent proportion of work at any other point of the same circuit etc.

The sum of the forces which held together any number of ions in a compound electrolyte could, moreover, only have been equal to the force which held together the elements of a single electrolyte, electrolyzed at the same moment in one circuit. We cannot admit that after the de composition of the water there was any excess of force applicable to the decomposition of the salt.

Hypothese wahrscheinlich wäre, so könnte man sich noch einer Täuschung hingeben; allein sie hat alle Analogien der Chemie gegen sich. Wir wissen fast noch nichts über die Verwandtschaft; wenn es aber erlaubt ist, aus allen dahin gehörigen Thatsachen einen einzigen Schluss zu ziehen, so ist es der, dass sie sicherlich ihre Wirkung nicht in gleichem Grade auf alle Substanzen ausübt.

Die nothwendige Folge hiervon ist, dass alle Versuche, welche man als Beweise angeführt hat, eine ganz andere Auslegung erleiden werden, als man von ihnen machte. Ich will nur ein einziges Beispiel auswählen, dieselben Versuche, welche Hr. *Daniell* anführt. Der nämliche Strom liefert in einem der Apparate ein Atom Blei und ein Atom Chlor, und in dem andern ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, nebst einem Atom Kali und einem Atom Schwefelsäure. Hier haben wir also zwei Atome an einer Seite und vier an der andern, und man versichert, dass zwei und vier eine Gleichheit bilden! — Um diese Behauptung zu rechtfertigen, sagt man, das Atom Sauerstoff und das Atom Wasserstoff seien secundäre Producte. Offenbar liegt in dem Ausdruck secundäres Product die Auflösung des Räthsels. Man nimmt ihn in einer Bedeutung, welche die Chemie nicht anerkennt. Gesetzt, um nichts unbestimmt zu lassen, das Chlorblei wäre vollkommen löslich in Aether [**508**] oder einer anderen Flüssigkeit, welche der Strom nicht zersetzte. Es setzt sich Blei ab und das frei gemachte Chlor wird von der Flüssigkeit absorbirt; statt des Chlors wird sich ein gleiches Volum Chlorwasserstoff entwickeln. Hier würde man mit Recht sagen: die Chlorwasserstoffsäure ist ein secundäres Product. Allein man bemerke wohl, dies secundäre Product hat sich nicht umsonst gebildet. Die Hälfte des Chlors ist in der Flüssigkeit geblieben, und hat ein gleiches Volum Wasserstoff ausgeschieden. Die Summe der entwickelten (in Freiheit gesetzten) Elemente bleibt durchaus dieselbe; es fand nur eine Substitution statt. Wenn die Kraft, welche, unserer Voraussetzung nach, nur zwei Atome zersetzen kann, ihre ganze Wirkung ausübt, so wird sie auf keine Weise vier Atome zersetzen. Dies versteht die Chemie unter secundärer Action; sie lässt eine Transformation zu, aber keineswegs eine Verdoppelung der Wirkung, die mit den best begründeten Principien der Theorie der Aequivalente im Widerspruch stände.

87) Könnten noch einige meiner Leser, die vielleicht die Wichtigkeit der schönen Substitutionstheorie, die wir Hrn. *Dumas*

verdanken, nicht ganz eingesehen hätten, Zweifel hegen an der Triftigkeit meiner Argumentation, und an diese Theorie appelliren, wie es geschehen ist, so bemerke ich, dass die Substitutionstheorie vermöge ihrer Natur mit der der Aequivalente zusammenfällt und niemals mit dieser in Widerspruch treten kann. — Allein kehren wir zur Abhandlung des Hrn. *Daniell* zurück.

Dieser geschickte Beobachter, der nichts versäumt hat, um sich aufzuklären, erwähnt, dass ein Thermometer in dem Zellen-Voltameter, worin die Zersetzung des Salzes geschah, eine Temperatur von 130° F. (54°,4 C.) anzeigte, während ein Thermometer in dem einfachen Voltameter nur 67° F. (19°,4 C.) angab. Erinnert man sich nun der nothwendigen Folgerungen aus meinen thermochemischen Untersuchungen, so sieht man, dass die [**509**] Ausscheidung der Schwefelsäure an der einen Seite und des Kalis an der andern nicht geschehen konnte, ohne dass nicht eine bestimmte Wärmemenge gebunden und dadurch für die Beobachtung unwahrnehmbar wird; daraus folgt, dass die scheinbare Wärme-Entwicklung noch unterhalb der wahren blieb. Es ist also ganz klar, dass die Summe der ausgeübten Wirkung nicht gleich war in beiden Apparaten.

88) Eine nothwendige Folge von diesem Resultat ist: dass ein Theil des Stroms den einen Apparat durchlief, ohne darin eine merkliche Wirkung zu erzeugen. Dieses Resultat wird durch die ersten Versuche des Hrn. *Faraday* bestätigt, da derselbe fand, dass die Zersetzung nicht eher begann, ehe der Strom nicht einen gewissen Grad von Intensität erlangt hatte, so wie noch durch viele andere, die der berühmte Verfasser anders auslegt. So lange man einem Schriftsteller nur eine Petitio principii vorwerfen kann, giebt es für ihn eine Alternative, die: die Wahrheit geahnt zu haben. Sobald aber seine Schlüsse mit andern Thatsachen in Widerspruch stehen, muss man erstere einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen. Die Versuche unseres Kollegen Hrn. *Jacobi* *), welche eine Beziehung zwischen der Ablenkung der Magnetnadel und der vom Voltameter gelieferten Gasmenge aufstellen, verlieren dadurch nichts von ihrem Werth; allein sie geben nicht besser ein absolutes Maass als das Voltameter, welches (wenn man nur diesen Vergleich erlauben will) für den Strom nichts mehr als ein Thermo-

*) Bullet. scient. T. V. p. 353.

meter für die Wärme ist; dies giebt die Temperatur, aber nicht die absolute Wärmemenge.

Hoffentlich begreift man leicht, dass es nicht meine Absicht ist, einen Gegenstand zu verfolgen, dessen sich schon so geschickte Hände bemächtigt haben, und dass es für mich hinreicht, die Gründe anzugeben, weshalb ich nicht den Schluss für gültig halten kann, den man geglaubt hat auf die Constitution der Salze ausdehnen zu können, und der im Widerspruch steht mit den thermochemischen Untersuchungen, die mich beschäftigen.

89) Ich hatte früher (§ 12) gefunden, dass, wenn Schwefelsäure von der durch die Formel angezeigten Zusammensetzung verbunden wurde mit einer ebenso angezeigten Zahl von Atomen (Wasser), das Verhältniss [**510**] der entwickelten Wärmemengen folgendermaassen durch die daneben gesetzten Zahlen ausgedrückt werden könne.

$\ddot{S} + \dot{H}$	8
$\ddot{S}\dot{H} + \dot{H}$	2
$\ddot{S}\dot{H}^2 + \dot{H}$	1
$\ddot{S}\dot{H}^3 + \dot{H}^3$	1
$\ddot{S}\dot{H}^6 + \dot{H}$	1

Hieraus sieht man, dass das dritte hinzugefügte Wasseratom eine Wärme-Einheit entwickelt. Allein, wie verhält sich diese Einheit, für welche wir früher die Zahl 38,9 gefunden haben, wenn man fortfährt, die Säure zu verdünnen? Wir sehen, dass es gerade drei Atome Wasser bedarf, um diese Wärmemenge zu entwickeln, wenn wir uns der Säure $\ddot{S}\dot{H}^3$ bedienen. Es fragt sich nun, wie viel das vierte, fünfte, sechste Wasseratom entwickle. Man könnte anfangs meinen, das vierte Atom entwickle halb so viel als das dritte, und so fort die übrigen. Allein die feste Grenze von drei Atomen Wasser für die Wärme-Einheit oder 38,9 beweist, dass dem nicht so sein könne. Nur die Erfahrung kann also die Frage entscheiden. Da indess die Wärmemenge sehr schwach wird, so steigen die Unsicherheiten des Versuchs in demselben Verhältniss als die Zahl abnimmt. Ich habe erhalten:

	im Calorimeter:		durch die Mengungsmethode:
	21,8		21,44
	21,2		20,48
	20,08		21,20
Mittel	21,02	Mittel	21,04.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese Ziffer sehr von der Wahrheit abweicht. Allein wie sie auslegen? Darf man voraussetzen, sie sei $^1/_2$, dann würde die Einheit 42, eine offenbar zu hohe Zahl. Bei Fortsetzung derselben Untersuchung für das fünfte und sechste Atom erhielt ich Zahlen, von denen ich mir keine klare Rechenschaft geben konnte; allein da die Wärme-Entwicklung zu schwach wird, um, bei der angewandten Methode, gute Resultate zu geben, so wollen wir für den Augenblick diese Untersuchung fallen lassen und beim vierten Wasseratom stehen bleiben. Es nähert sich genugsam der Hälfte, um [**511**] vorauszusetzen, dass die Abweichung davon von Beobachtungsfehlern herrührt. Allein, auf welcher Seite lagen die Fehler?

Es war natürlich zu meinen, dass die Zahl 38,9, als nach der ganzen, von der Säure gelieferten Wärmemenge bestimmt, zu klein sei, weil die Beobachtung an grösseren Temperatur-Erhöhungen gemacht wurde, und sich wohl voraussetzen liess, dass dabei nicht jeder Verlust vermieden worden. Ich hielt es daher für nöthig, diese Zahl zu prüfen. Früher bereitete und versuchte ich nach und nach die Säuren $\dot{H}\dddot{S}$, dann $\dot{H}^2\dddot{S}$, dann $\dot{H}^3\dddot{S}$ u. s. w. Schon die Bereitung einer Säure von festgesetztem Wassergehalt konnte eine Fehlerquelle sein. Ich hatte nicht mehr nöthig zu diesem Mittel zu greifen. Um jede Umschreibung zu vermeiden, will ich die Zahl 38,9 ein Wärme-Aequivalent nennen. Die Anzahl der Wärme-Aequivalente, welche jede Säure entwickelt, kann als sicher bekannt angesehen werden; es bleibt nur übrig, dieses Aequivalent selber zu verificiren. Ich konnte also eine Säure von irgend einer Dichte nehmen, sobald nur ihre Zusammensetzung bekannt war. Dies ist besonders vortheilhaft für eine Säure von der Dichte 1,84, welche sich der Zusammensetzung $\dot{H}\dddot{S}$ nähert. Bei dieser Dichte sind die Angaben des Aräometers sehr unsicher: das Beste ist, die Säure mit einer bekannten Menge Wasser zu verdünnen, dann ihre Dichtigkeit zu nehmen und ihre Zusammensetzung zu berechnen.

Gesetzt also wir hätten gefunden, die angewandte Säure enthalte *a* wasserfreie Säure im Zustand von $\dot{H}^2\dddot{S}$, so ist klar, dass $\dot{H}\dddot{S}$, wenn es mit so viel Wasser verdünnt worden, um $\dot{H}^6\dddot{S}$ zu geben, vier Wärme-Aequivalente entwickeln wird, während $\dot{H}^2\dddot{S}$, bis zur selben Grenze verdünnt, nur zwei giebt. Wir haben also zur Herleitung des Werthes des Wärme-Aequivalents:

$$x = \frac{Mt'}{4a + 2b},$$

worin M die Masse des Calorimeters mit seinem Inhalt, berichtigt wegen der specifischen Wärme, und t' die Temperatur-Erhöhung ist. Wesentlich ist zu bemerken, dass man die grösste Sorgfalt darauf verwenden muss, [**512**] dass die Säure beim Ausgang aus dem Versuch möglichst genau die Zusammensetzung $\dot{H}^6\dddot{S}$ oder $\dot{H}^4\dddot{S}$ habe. Ich habe mehrmals diese letztere Alternative gewählt, weil sie der Zahl einen etwas grösseren Werth zu geben trachten musste. Die so erhaltenen Werthe von x waren:

	38,88
	38,28
	38,09
	38,83
	39,23
	39,23
Mittel	38,85.

Diese Versuche wurden in einem weit grösseren Calorimeter, als ich früher benutzte, gemacht, und die angewandte Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) ging von 1,5 bis 2 Kilogrammen. Ich glaubte hier der Anführung der Details überhoben zu sein, weil die oben auseinandergesetzten Gründe mir die Pflicht auflegen, die absolute Bestimmung des Aequivalents mit aller möglichen Strenge wieder vorzunehmen. Die für das Aequivalent erhaltene Zahl ist also fast dieselbe, welche ich früher erhalten hatte. Mehrere Versuche, denen ich nicht ganz die gewünschte Genauigkeit geben konnte, liessen mich vermuthen, dass die Theilung dieses Aequivalentes nicht über die Hälfte hinaus getrieben werden konnte, was darauf zurückkommt zu sagen, 38,85 sei das einfache oder doppelte Aequivalent, ohne dass es mir möglich ist, mich für die eine oder die andere Alternative zu entscheiden. Dies ist ein Fall, der für die Bestimmung des Aequivalentes wägbarer Stoffe vorkommt. Wenn es aber ein untheilbares Aequivalent giebt, kann es nicht von einer zur andern Substanz variiren, sondern muss für alle dasselbe sein. Um mich über diese wichtige Frage aufzuklären, wandte ich mich zu der Salpetersäure.

[**535**] 90) Vor meinen Untersuchungen wusste man, dass die Schwefelsäure mehrere bestimmte Verbindungen mit dem Wasser eingeht. Diese Verbindungen unterscheiden sich durch ziemlich scharfe Merkmale, woran man sie erkennen kann. Anders ver-

hält es sich mit der Salpetersäure. Man glaubt die Säure $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ zu kennen; mit Sicherheit kennt man die Säure $\dot{H}^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, die stabilste Verbindung, die einzige, welche ohne Zersetzung destillirt. Destillirt man eine schwächere Säure, so concentrirt sie sich in der Retorte, bis sie die Zusammensetzung $\dot{H}^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ erlangt hat; unterwirft man eine stärkere Säure der Destillation, so geht eine noch stärkere Säure in die Vorlage über, bis die Retorte nur $\dot{H}^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ enthält. Dies ist also fast die einzige Säure, die man sich mit Leichtigkeit verschaffen kann.

Um die Säuren $\dot{H}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, $\dot{H}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ etc. zu erhalten, nahm ich Säuren von verschiedener Dichtigkeit und mischte sie mit einander, bis die verlangte Dichtigkeit erreicht war. Zu dieser Arbeit bediente ich mich der Tafeln von *Ure*. Keine der intermediären Verbindungen besitzt hervorstechende Eigenschaften, woran man sie leicht unterscheiden könnte. Nur die entwickelten Wärmemengen sind es, welche uns über ihre wirkliche Existenz aufklären können.

Im Voraus muss ich bemerken, dass die Salpetersäure im Allgemeinen sehr unangenehm zu behandeln ist [**536**] und, vermöge ihrer Natur, alle Operationen weit schwieriger macht, so dass man keine so scharfen Resultate erwarten darf, wie bei der Schwefelsäure. Um nur einer Schwierigkeit zu erwähnen, so konnte ich nicht den Calorimeter gebrauchen, da er sonst hätte inwendig von Platin sein müssen, und selbst diese Vorsicht reicht noch nicht hin: es muss Metall an Metall schliessen, und das lässt sich schwer bei einem Apparat ausführen, den man Temperatur-Variationen aussetzen muss. Ich musste mich also auf die Mengungsmethode beschränken, da sie in Glasgefässen ausgeführt werden kann. Allein diese bietet ziemlich bedeutende Uebelstände dar: sie setzt voraus, dass die Mengung beider Flüssigkeiten instantan geschehe, was natürlich nicht der Fall sein kann; sie setzt auch voraus, dass das Thermometer die Temperatur in demselben Augenblick anzeige, wo die Mengung vor sich geht. Da sich keine dieser beiden Bedingungen streng erfüllen lässt, so kann man sich ihrem Einfluss nur durch eine Berichtigung entziehen, die, für diesen Fall, eine gewisse Willkürlichkeit hat. Selbst die Beobachtung des Thermometers ist Unsicherheiten ausgesetzt. Bedient man sich eines sehr empfindlichen Thermometers, so geschieht es meistens, dass man Orte berührt, wo die Mengung nur erst theilweise ist, und die Anhäufung der Wärme weit bedeutender ist als die mittlere Tem-

peratur, welche die gesammte Flüssigkeit erlangen soll. Das Thermometer steigt rasch um einige Grade höher als die Temperatur, welche es anzeigen soll. So wie die erhitzte Flüssigkeit sich gleichförmig mit dem Wasser-Ueberschuss mengt, den man gewöhnlich anwendet, fällt das Thermometer wieder. Man kann also nicht das Maximum beobachten. Während es sinkt, muss man also den Punkt erfassen, welcher die mittlere Temperatur der gesammten Flüssigkeit anzeigt. Obwohl das Sinken der Temperatur, welches aus der gleichförmigen Mengung entspringt, weit rascher ist als das, welches von dem ursprünglichen Wärmeverlust, [537] von der Ausstrahlung des Gefässes (vom Momente der vollendeten Mengung an) herrührt, so ist es doch immer schwierig den rechten Augenblick für die Beobachtung zu ergreifen. Man muss dazu mehrere Beobachtungen mit verschiedenen Thermometern machen. Ich machte deren wenigstens drei: die erste mit einem Thermometer von mässiger Empfindlichkeit, welches nur Grade und nicht deren Unterabtheilungen angab; die Flüssigkeit hatte Zeit sich genau zu mengen, ehe das Thermometer sein Maximum erreichte. Diese Beobachtung gab die wahre Temperatur bis auf einen Bruchtheil eines Grades an. Dann wurde der Versuch mit einem sehr empfindlichen, Zehntel eines Grades angebenden Thermometer wiederholt, und darauf, zur Bestätigung, mit einem andern Thermometer, welches ebenfalls Zehntelgrade angab, aber weniger empfindlich als das erstere war. Ich nahm das Mittel aus diesen drei beobachteten Temperaturen.

91) Die erste Schwierigkeit, auf die ich stiess, war die: eine Säure zu bekommen, die nur ein Atom Wasser enthalte. Diese Säure ist längst bekannt. Indess bereitet man eine Säure von dieser Concentration nicht häufig, da man sie nur sehr selten gebraucht. Die ältere Methode bestand darin, dass man ein Atom trocknen Salpeters durch ein Atom vollkommen concentrirter Schwefelsäure zersetzte. Später gab *Phillips* zuerst an, dass man die Operation sehr erleichtere, wenn man zwei Atome Schwefelsäure nehme. *Mitscherlich* schrieb in seinem Handbuch der Chemie dasselbe Verfahren vor. In Formeln übersetzt, ist die Zersetzung, nach ihm, folgende: $\dot{K}\overset{.....}{N}$ und $2\,\dot{\bar{H}}\dddot{S} = \dot{K}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\dddot{S}$ und $\dot{\bar{H}}\overset{.....}{N}$. Er nimmt an, das saure schwefelsaure Kali bleibe wasserhaltig in der Retorte zurück. Indess ist dem nicht also. Wir haben oben gesehen, dass die Zusammensetzung des Bisulfats ist: $\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{\bar{H}}$. Nach der alten Betrachtungsweise der Constitution dieses Salzes war es natürlich vorauszusehen, dass es

Wasser mit Kraft zurückhalte, während [538] wir gegenwärtig wissen, dass dies Wasser darin nur durch eine sehr schwache Verwandtschaft zurückgehalten wird. Auch übersteigt die Temperatur, bei welcher das Wasser zu entweichen anfängt, nur wenig den Schmelzpunkt des Salzes. Allein selbst wenn man merkliche Unterschiede für das Salz im isolirten Zustande annähme, so berechtigte dies, wie wir bald sehen werden, nicht zu einem Schluss hinsichtlich der Art, wie sich dieses Wasseratom bei einer verwickelteren Zersetzung verhalten werde. Ich liess concentrirte Salpetersäure bereiten durch eine in dergleichen Arbeiten sehr geübte Person, der ich eingeschärft hatte, genau zwei Atome Schwefelsäure zu nehmen; allein die erhaltene Säure hatte nicht die gewünschte Dichte. Darauf machte ich mich daran, die Bereitung der Salpetersäure zu studiren, und beobachtete dabei Folgendes.

92) Schüttet man auf gepulvertes und vollkommen trocknes salpetersaures Kali zwei Aequivalente Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$), so erhitzt sich das Gemenge beträchtlich, und es bilden sich, selbst wenn der Salpeter vollkommen chlorfrei ist, röthliche Dämpfe, welche salpetrige Säure sind. — Die Temperatur des Gemenges steigt so, dass die Salpetersäure in die Vorlage überzugehen anfängt. *Berzelius* sagt positiv, dass die Salpetersäure nach der Schwefelsäure die stärkste Verwandtschaft habe. Offenbar ist der Unterschied in den Verwandtschaften beider Säuren nicht gross genug, um diese starke Wärme-Entwicklung zu erklären, und da es gewiss ist, dass wir uns über den Vorgang bei einer Zersetzung nicht genau Rechenschaft geben können, wenn wir nicht auf die entwickelten Wärmemengen Rücksicht nehmen, so wird es nöthig, in dem besagten Falle die Quelle dieser Wärme aufzusuchen. Die Wärme-Entwicklung findet statt, man mag ein Atom oder zwei Atome Schwefelsäure anwenden. Man könnte also vermuthen, es würde in dem einen dieser Fälle alle Salpetersäure, und in dem andern [539] nur die Hälfte ausgetrieben, und die Schwefelsäure bilde Bisulfat mit dem Sulfat. Für den Augenblick ist es nicht möglich, dies zu bejahen oder zu verneinen; nur scheint die Wärme, erzeugt von den zwei Atomen Schwefelsäure, die folglich Bisulfat mit der ganzen Menge Kali hätten bilden müssen, nicht im Verhältniss zur Menge der Säure zu stehen. Ich nahm daher neutrales schwefelsaures Kali und schüttete concentrirte Salpetersäure darauf; es fand eine Wärme-Entwicklung statt, wie im umgekehrten Fall. Man muss hier bemerken, dass es, nach den Grundsätzen der Thermochemie [13])

einer äusseren Wärmequelle bedarf, wenn eine schwächere Säure eine stärkere austreiben soll. Es bildet sich also zwischen dem schwefelsauren Kali und der Salpetersäure eine bisher noch nicht wahrgenommene Verbindung, die vermuthlich dem Bisulfat entspricht. Dieses macht, dass, selbst bei Anwendung von nur einem Atom Schwefelsäure, alle zur Bildung eines sauren Salzes und zur Entwicklung der äquivalenten Wärme erforderlichen Bedingungen vorhanden sind. Diese Erklärung wird erst nach genauer Bestimmung dieser Wärme vollständig sein; allein für den Augenblick fehlte es mir an einem zweckmässigen Apparat.

Aus dem Gesagten folgt, dass, wenn man nur ein Atom Schwefelsäure anwendet, alle Salpetersäure verbunden bleibt, und dass es zur Zersetzung der Verbindung der Hülfe von Wärme bedarf. Wendet man das Doppelte an Schwefelsäure an, so wird eine gewisse Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt, und sie bedarf, um entwickelt zu werden, nur der gerade zu ihrer Umwandlung in Dampf erforderlichen Wärmemenge. — In beiden Fällen wird ein Theil dieser Wärme durch die Zersetzung selbst geliefert. — Begreiflich müsste man, bei Anwendung zweier Atome Schwefelsäure, und bei gehöriger Mässigung der Wärme, die Destillation ohne alle Zersetzung der Salpetersäure ausführen können; allein in [540] der Praxis ist dies unmöglich; niemals gelingt es bei Bereitung der concentrirten Säure alle Bildung rother Dämpfe zu verhindern. Zu Anfang der Operation ist die in der Retorte enthaltene Masse sichtlich ein Gemenge von einer flüssigen Säure und einem körnigen Salz. Allein diese partielle Zersetzung bietet keinen ernsten Uebelstand; denn in einem hinreichend erkalteten Condensator bildet sich die Säure mit grosser Leichtigkeit wieder, und man erhält ein Product, welches nur schwach gelb ist. — Dieser letzte Umstand macht, dass man sich in Fabriken nur schwer zur Anwendung zweier Atome Schwefelsäure entschliesst; die grössere Ausgabe würde keineswegs compensirt sein.

93) Bei Anwendung zweier Atome Schwefelsäure zerfällt die Destillation der Salpetersäure in zwei wohl geschiedene Epochen. Zuerst geht die flüssige Säure über; sie erfordert eine äusserst gemässigte Wärme. Was während dieser Periode übergeht, ist $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ Säure, mit einem Atom Wasser; sie bildet fast die Hälfte der ganzen Menge. Am Schlusse dieser Periode muss man die Vorlage wechseln; denn was hernach übergeht, wenn

die Salzmasse zu schmelzen beginnt, ist Säure mit 2 Atomen Wasser: $\dot{H}^2\ddot{\ddot{N}}$. Die Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, hat mehr Verwandtschaft zum Wasser als das saure schwefelsaure Kali, entzieht es also diesem.

94) Durch Vermengung von Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, mit einem Ueberschuss an Wasser, Berücksichtigung des Glases und der Wärmecapacität der Flüssigkeit am Ende des Versuchs, fand ich, dass die Säure $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ entwickelte:

	194,8
	192,8
Mittel	193,8

Ebenso mit der $\dot{H}^2\ddot{\ddot{N}}$ verfahrend, erhielt ich 158

mit der Säure $\dot{H}^3\ddot{\ddot{N}}$	114,2
[541] - - $\dot{H}^5\ddot{\ddot{N}}$	73,3
- - - $\dot{H}^6\ddot{\ddot{N}}$	56,8
- - - $\dot{H}^8\ddot{\ddot{N}}$	37,28

95) Es scheint ausser Zweifel, dass die Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, mit einem Ueberschuss an Wasser genau so viel Wärme entwickelt als die Schwefelsäure, $\dot{H}\dddot{S}$, nur muss man erwägen, dass die streng erforderlichen Wassermengen verschieden sind, weil bei der Salpetersäure das zweite Atom Wasser nur ein Aequivalent Wärmestoff entwickelt, das dritte eins, das vierte, fünfte, und sechste jedes ein halbes, das siebente und achte ein halbes. Hiernach wären die berechneten Mengen:

			mit Ueberschuss	gefunden
$\dot{H}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$	38,85	$\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$	194,25	193,8
$\dot{H}^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$	38,85	$\dot{H}^2\ddot{\ddot{N}}$	155,40	158,0
$\dot{H}^3\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}^2$	38,85	$\dot{H}^3\ddot{\ddot{N}}$	116,55	114,2
$\dot{H}^5\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$	19,43	$\dot{H}^5\ddot{\ddot{N}}$	77,68	73,2
$\dot{H}^8\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}^x$	38,85	$\dot{H}^6\ddot{\ddot{N}}$	58,27	56,88
		$\dot{H}^8\ddot{\ddot{N}}$	38,85	37,78

Um zu prüfen, ob das vierte und fünfte Atom Wasser dieselbe Wärmemenge entwickeln, machte ich den Versuch mit der Säure $\ddot{\ddot{N}}\dot{H}^4$; sie gab mit dem Ueberschuss an Wasser 98,6 Wärme, und da $2,5 \cdot 38,84 = 97,1$, so sieht man, dass die Voraussetzung sich bestätigte.

96) Wollen wir die Austreibung der Wärme durch Zusatz von Wasser mittelst einer Formel vorstellen, so erhalten wir:

$$\ddot{\dot{N}}^x\dot{H}\begin{cases} {}^1\dot{H} \\ {}^1\dot{H}\end{cases}\begin{cases} \tfrac{1}{2}\dot{H} \\ \tfrac{1}{2}\dot{H} \\ \tfrac{1}{2}\dot{H}\end{cases} \quad \tfrac{1}{2}\dot{H}^2 \text{ etc.}$$

oder:

$$\ddot{\dot{N}}^x\dot{H} + 2({}^1\dot{H}) + 3\,.\,(\tfrac{1}{2}\dot{H}) + \tfrac{1}{2}\dot{H}^2 \text{ etc.}$$

[**542**] Bis wir die nöthigen Data zur Bildung einer besseren Bezeichnung haben werden, will ich, wie es hier geschehen, die entwickelte Wärmemenge anzeigen durch eine Zahl in kleiner Ziffer links oberhalb der Substanz, welche vorausgesetztermaassen die Entwicklung veranlasst.

Die Salpetersäure giebt uns das Beispiel einer sehr merkwürdigen Eigenthümlichkeit, welche durch die Formel angedeutet ist, nämlich, dass mehrere Atome Wasser von gleicher Ordnung sind, z. B. das zweite und dritte, dann das vierte, fünfte und sechste. Man begreift leicht, welchen Einfluss diese Thatsache einst auf das Studium der Constitution organischer Substanzen haben werde. Sie liefert auch einen festen Ausgangspunkt für die Untersuchung der Frage über die zwei- und dreibasischen Säuren.

97) Man kann sich fragen: Welche Wärmemenge die Salpetersäure mit dem ersten Wasseratom entwickle? Bei der Schwefelsäure sind es 8 Aequivalente. Bei der Salpetersäure kann der Versuch nicht direct gemacht werden, weil diese Säure nicht im isolirten Zustande existirt. — Aus der Tafel des § 68 sehen wir, dass die Säure $\dot{H}^8\ddot{\dot{N}}$, bei Sättigung mit Kali, 409 Wärme entwickelt. Für die Säure $\dot{H}\dddot{S}$ fanden wir 601. Sollen die beiden Säuren vergleichbar sein, so muss man sie offenbar von gleichem Grade der Wässerung nehmen, was darauf hinausläuft zu sagen, dass man zur Zahl 409 alle Wärme hinzufügen muss, die $\ddot{\dot{N}}\dot{H}$ entwickelt, um in $\ddot{\dot{N}}\dot{H}^8$ überzugehen, und da diese Menge genau 4 Aequivalente ist, so haben wir $409 + 4\,.\,38{,}84 = 564{,}5$. Allein die Schwefelsäure entwickelt 601. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen ist 37, offenbar ein Aequivalent.

Man könnte auf den ersten Blick glauben, der zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure von einem Atom Wasser gefundene Unterschied bestände auch noch für [**543**] die Säuren

im wasserfreien Zustand; allein man überzeugt sich leicht, dass diese Hypothese nicht richtig sein kann, denn wenn man beide Säuren, jede mit drei Atomen Wasser, nimmt, so entwickeln sie genau dieselbe Wärmemenge. Diese Menge beträgt bei der Schwefelsäure 601 — 3 . 48,84 = 485,5. Der directe Versuch § 25 gab 483,4. Für die Salpetersäure ist die Zahl offenbar zusammengesetzt aus 409 + 2.38,84 = 486,6. Hier ist also Gleichheit.

Die Reihe der Zahlen, welche die von jeder der Säuren entwickelten Wärmemengen vorstellen, ist verschieden; die eine berechtigt nicht auf die andere zu schliessen. Alles, was sich mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen lässt, ist: dass die von dem ersten Wasseratom mit der Salpetersäure entwickelte Wärmemenge zwischen den Grenzen von 2 und 4 Aequivalenten liegt.

98) Die Kenntniss der vom Wasser aus einer bisher hypothetischen Substanz entwickelten Wärmemenge könnte sehr gleichgültig erscheinen, wenn sie nicht zur Erklärung einer für die Wissenschaft sehr wichtigen Erscheinung führen könnte. — Wir nehmen die Existenz vieler Substanzen, besonders vieler Säuren, an, die man nicht vollständig isoliren kann. Sind wir wirklich berechtigt dazu? oder wo ist die Grenze dieser in neuerer Zeit so sehr gemissbrauchten Voraussetzungen? Die Salpetersäure scheint die geeignetste Substanz zu sein, uns eine Analogie zu liefern, die uns in dieser stachligen Frage leiten könnte. — Man fülle eine Flasche mit Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{N}$, und kehre sie sogleich in ein Glas Wasser um. Die beiden Flüssigkeiten stehen im Contact und die Salpetersäure als die schwerere strebt hinabzusinken; sie wird nothwendig durch Wasser ersetzt. Die Wärme, welche dieses mit der Salpetersäure entwickelt, bewirkt die Zersetzung eines Theils der Säure. — Macht man [**544**] den Versuch, indem man das Wasser in die Säure $\ddot{N}\dot{H}$ schüttet, so findet man eben so, dass die Wärme, welche der Zusatz eines Atoms Wasser entwickelt, einen Theil der Säure zersetzt, wie es sich durch die reichlichen Dämpfe von salpetriger Säure kund giebt. Erwäge man wohl, dass es unmöglich ist anzunehmen, das Wasser menge sich sogleich und gleichförmig mit der schwereren Säure. Wir wollen also annehmen, dass am Contactpunkt wenigstens eine partielle Bildung der Säure $\dot{H}^4\ddot{N}$, und folglich Entwicklung von 2,5 Wärme-Aequivalenten stattfinde. Nehmen wir zuvörderst an, es entwickle sich nur ein Wärme-Aequivalent und die Mengung sei

gleichförmig; was wird die Temperatur sein? Da die specifische Wärme der Säure $\dot{H}^2\ddot{N} = 0{,}51$ und das Wärme-Aequivalent $= 38{,}84$, bezogen auf $\ddot{S} = 1$, so wird sie 194,23, wenn man setzt $O = 100$. Da das Atom der Säure $\ddot{N}\dot{H}^2 = 902$, so haben wir für die Temperatur der Flüssigkeit

$$\frac{194{,}26}{902 \,.\, 0{,}51} = 41{,}9.$$

Da man aber die Flüssigkeit nicht als gleichförmig gemengt annehmen kann, und $2{,}5 \,.\, 41^\circ{,}9 = 104^\circ{,}7$, so sehen wir, dass diese Temperatur mehr als hinreichend ist, um die partielle Zersetzung der Säure $\dot{H}\ddot{N}$ zu bewirken, dass eine ihrem Siedepunkt sehr nahe kommende Wärme sie schon zersetzt, indem der Siedepunkt dieser Säure, nach *Mitscherlich*, $= +86^\circ$ und ihre specifische Wärme, nach einem von mir gemachten Versuch, $= 0{,}445$. Da wir wissen, dass zur Zersetzung der wasserhaltigen Säure so wenig Wärme erforderlich ist, so wird offenbar zur Zersetzung der wasserfreien noch weit weniger nöthig sein. Nun haben wir zuvor gesehen, dass die geringste Wärme-Entwicklung, welche man dem ersten Atom zuschreiben kann, zwei Aequivalente beträgt. Es müsste also die wasserfreie Säure diese ganze Wärmemenge enthalten können, die schon zur Trennung ihrer Elemente hinreichend [**545**] ist. Es sind also für diesen Fall die Verhältnisse des Wärmestoffs, in welchen man die Ursache der Nicht-Existenz der wasserfreien Salpetersäure suchen muss. Wahrscheinlich wird es sich mit mehreren anderen Substanzen ebenso verhalten; es scheint mir immer nöthig, bevor man die Anzahl der hypothetischen Verbindungen vermehrt, dass man die wahrscheinlichen Ursachen ihres Nichtdaseins im isolirten Zustande nachweise[14]). — Wir haben im § 84 gesehen, dass die Nicht-Existenz einer Verbindung im isolirten Zustand ein gewichtiger Einwurf ist, welcher in jedem einzelnen Fall die aufmerksamste Betrachtung erfordert.

99) Wir haben oben gesehen, dass, man mag Schwefelsäure oder Salpetersäure in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden, die entwickelten Wärmemengen immer in einfachen und constanten Verhältnissen stehen. Die Zahl (38,85), welche wir als Einheit angenommen haben, um diese Verhältnisse auszudrücken, ist ganz dem analog, was man bei wägbaren Substanzen Aequivalent nennt. Es scheint indess natürlich, anzunehmen, dass, wenn die Wärmemenge, welche eine Säure oder

ein anderer Körper entwickeln kann, von der Natur dieses Körpers abhängt, andererseits der Werth des Wärme-Aequivalents nur von der Natur des Wärmestoffs abhängen kann. Es ist nicht wahrscheinlich, dass wir so bald zur absoluten Kenntniss dieses Aequivalents gelangen werden; allein ich glaube, dass sein relativer Werth ein Punkt ist, der künftig die grösste Beachtung von Seiten der Physiker verdient. — Was die thermochemischen Untersuchungen betrifft, so macht sich der grosse Einfluss dieser Thatsache hier besser fühlbar als sonst irgendwo; denn sie führt zunächst zu der Folgerung: Da jede Wärme-Entwicklung nur in einem Multiplum dieses Aequivalentes geschehen kann, so muss jede richtige Beobachtung ohne Rest durch dieses Aequivalent theilbar sein. Da es nun gewiss ist, dass für eine unwägbare Materie keine absolute Genauigkeit erreicht werden [**546**] kann, wenn man sie nicht einmal für eine wägbare Substanz zu erreichen vermag, so muss eine gute Beobachtung sich wenigstens nicht um mehr als die Hälfte eines Aequivalents von der richtigen Zahl entfernen. Es wird also nöthig, nicht nur unter diesem Gesichtspunkt alle bisher erhaltenen Zahlen zu prüfen, sondern auch vor allem, dieses Aequivalent mit all der Strenge, welche der Zustand der Wissenschaft und die Natur der Untersuchung verstattet, zu bestimmen zu suchen. Es war in der Hoffnung, diese Untersuchung mit aller möglichen Sorgfalt vornehmen zu können, dass ich glaubte, mir erlauben zu dürfen, in den §§ 80 und 81 Details fortzulassen, die ich genöthigt sein werde, später nachzuliefern. — Uebrigens bitte ich den Leser, wohl bemerken zu wollen, dass das, was ich hier gesagt, keineswegs zum Zweck hat, an sein Zartgefühl zu appelliren und ihn dadurch von diesen Untersuchungen abzulenken. Dies hiesse die Interessen der Wissenschaft schlecht wahrnehmen.[15])

100) Eine der Fragen, die sich am unmittelbarsten darbietet, ist die: Welchen Einfluss die Entwicklung des gebundenen Wärmestoffs auf die Wärmecapacität der Körper ausübe? Da es unmöglich ist, sich mit thermochemischen Untersuchungen zu beschäftigen, ohne beständig genöthigt zu sein, die Wärmecapacität der dem Versuch unterworfenen Substanzen zu bestimmen, so wird man unwillkürlich darauf geführt, über diesen Gegenstand nachzudenken. Ebenso wird man dahin geführt, die latente Wärme als gebundene Wärme zu betrachten, und wenn das, was zuvor über das Wärme-Aequivalent gesagt wurde, in seiner ganzen Allgemeinheit richtig ist, so muss das

Verhältniss der Aequivalente nothwendig auf die latente Wärme anwendbar sein. Nehmen wir z. B. die latente Wärme des Wasserdampfs; man nimmt an, sie sei 535 für einen Theil Wasser. Nehmen wir 1 g Sauerstoff als Ausdruck des Atoms, so wird die [**547**] latente Wärme eines Atoms Wasser = 1,12 vorgestellt durch die Zahl 599,2. Um das Aequivalent 38,84 auf dieselbe Einheit zu beziehen, muss man es mit 5,01 (dem Verhältniss zwischen dem Atom von O und von $\ddot{S}$) multipliciren, und so haben wir für das Aequivalent 194,6. Wir haben also $\frac{599,2}{194,6} = 3,07$, was drei Aequivalente Wärmestoff auf ein Atom Wasserdampf anzeigen würde. Zwar ist dies Verhältniss nicht ganz genau, weil es um 0,07 abweicht; allein offenbar kann keine der beiden Zahlen als unverrückbar festgestellt betrachtet werden. Gesetzt z. B. es drücke 194,6 das wahre Aequivalent des Wärmestoffs aus; — dann müssten drei im Wasserdampf enthaltene Aequivalente 583,8 Wärme geben, oder auf einen Theil Wasser 521,2 statt 535. Allein wir wissen, dass die erhaltenen Zahlen zwischen 310 und 540 schwanken, so dass die berechnete Zahl innerhalb der Grenzen des Versuches bleibt. — Bisher war die latente Wärme eine isolirte Thatsache, welche man auf keine theoretische Betrachtung zurückzuführen wusste; wahrscheinlich wird sie es für künftig nicht mehr sein. Wendet man dieselben Betrachtungen auf die Schmelzwärme des Eises an, so erhält man kein so einfaches Verhältniss. Allein hierbei bleiben wir über ein sehr wichtiges Element in Zweifel, über die Wärmecapacität des Wassers im starren Zustande.[16])

Fortsetzung. Bull. X, 161—181. 1842. — Pogg. **56**, 463—479 und 593—604. 1842.

[**463**] 101) Die Schwefelsäure ist ein so kräftiges Reagens, man kommt so häufig in den Fall dieselbe zu gebrauchen, und wir sehen sie in den nachfolgenden Untersuchungen so oft figuriren, dass ich es für nöthig hielt, die Bestimmung der von ihr entwickelten Wärmemenge noch einmal vorzunehmen. Auch mehrere andere Betrachtungen forderten dies. Meine ersten Versuche hatten für eine Proportion die Zahl 43,8 gegeben (§ 3). Später erhielt ich weit kleinere Zahlen, 38,9 und 38,85. Als ich aber die von der wasserfreien Säure entwickelte Wärme bestimmte, fand ich direct durch Vermengung [**464**] 510,1 (§ 11). Annehmend 38,9 für eine Proportion, wurde die Summe der

durch die wasserfreie Säure entwickelten Wärme 505,96. Der Versuch, welcher die stärkste Wärmemenge messen musste, würde eine zu grosse Zahl gegeben haben, während der wahrscheinliche Fehler sich im entgegengesetzten Sinne befand und die beobachtete Zahl noch zu klein sein musste. Glaubend, dass ein höherer Grad von Genauigkeit erreicht werden könnte, wenn mit grösseren Massen gearbeitet würde, unternahm ich neue Versuche. Mein Zweck war, das Verhältniss der Oberfläche des Apparats zu seinem Inhalt abzuändern. Abgerechnet die grösseren Dimensionen, war mein Calorimeter nach demselben Princip construirt, wie der § 5 beschriebene.

Jedesmal, wenn das Thermometer beobachtet wurde, schützte ein Pappschirm den Apparat vor der Wärme des Körpers. Was den Wärmeverlust während der Dauer des Versuchs betrifft, so wurde die Berichtigung zur Compensation desselben folgendermaassen vollzogen. Der Versuch IV hatte nachstehende Temperaturbeobachtungen geliefert.

Temperatur der Luft + 21° C.

Anfangstemperatur des Wassers	15°,95	bei	11^h	6′
	21	-	—	8
	26	-	—	12
Maximum	26,23	-	—	15
	26,15	-	—	30.

Zwei Minuten hatten hingereicht, um die Temperatur des Apparats gleich der der umgebenden Luft zu machen. Zwei Minuten später war er eben so lang über der Temperatur der Luft gewesen, als er darunter gewesen war. Ich nahm an, dass diese beiden Intervalle einander compensirten. Von 11^h 10′ bis 11^h 5′ fand während 5′ ein Wärmeverlust statt. Allein der Apparat gebrauchte darauf 15′ um von 26° 23′ auf 26° 15′ zu gelangen; d. h. für ein Temperatur-Intervall von 0,08. Ich nehme [**465**] also für ein Drittel dieser Zeit das Drittel dieses Verlustes, d. h. 0,026 als Correction. Sie ist nicht streng, und man hätte ihr mittelst einer Interpolationsformel, gestützt auf eine über das Erkalten des Apparats gemachte Reihe von Beobachtungen, eine anscheinend grössere Genauigkeit verleihen können; allein ich habe mich bald überzeugt, dass dies nur illusorisch sein würde. Es muss nämlich während des Versuchs das Wasser beständig umgerührt werden. Nun aber hängt der Verlust und Gewinn an Wärme, ausser allen andern Ursachen, wesentlich von der dem Wasser eingeprägten Bewegung ab. Diese Bewegung machte

man so gleichförmig als es mit der Hand geschehen konnte. Um aber eine genaue Berichtigung zu erhalten, müsste die Bewegung in aller Strenge gleichförmig sein. Wer ein wenig über die Aufgabe nachdenkt, wird sie, über gewisse Genauigkeitsgrenzen hinaus, mit so vielen Schwierigkeiten besetzt finden, dass er mir bald darin beistimmen wird, es komme hauptsächlich darauf an, dass die erforderliche Berichtigung so klein wie möglich sei. Im gegenwärtigen Fall bestand sie in der Vergrösserung von 10^{0} $28'$ um $0^{0},026$, d. h. um weniger als $\frac{3}{1000}$.

102) Die sorgsamste Beachtung erfordert eine andere Fehlerquelle, nämlich die Zusammensetzung der angewandten Säure. Ich bestimmte sie immer mittelst des Aräometers (§ 89) unter Rücksicht auf die Temperatur der Flüssigkeit. Zu dem Ende musste man die Angabe des Instruments prüfen, ferner auch die wesentlichen Punkte der *Ure*'schen Tafeln. Alle diese vorläufigen Versuche waren nur mit grossem Zeitverlust zu machen. Endlich, nachdem ich mich, so weit es in meiner Macht stand, vor Fehlerquellen gesichert hatte, erhielt ich für eine Wärmeproportion: [**466**]

No. 1	2	3	4	5	6	7	8
43,89	42,90	43,46	47,20	46,60	40,00	45,80	41,00

Mittel (den Versuch 6 dabei ausgeschlossen):

44,26.

103) Ich konnte indess diesem Mittel noch nicht ganz trauen. Bei allen meinen Versuchen war ich von einer Säure von 1,84 Dichte ausgegangen, und der Versuch war nach der Formel (§ 89):

$$\frac{mt'}{ya + zb} = x$$

berechnet, worin y und z die Zahlen der, je nach der Menge des angewandten Wassers, entwickelten Proportionen sind. Alles hing also von dem Wassergehalt der angewandten Säure ab. Ich machte mich also wieder daran, Säuregemenge von bestimmter Zusammensetzung zu bereiten. Man ist im Stande dem Gemenge so lange nachzuhelfen, bis es vollkommen richtig ist, und erst alsdann bedient man sich desselben. Darauf setzte ich die Mengungsmethode in's Werk. Die zur Aufnahme der Säure angewandte Masse Wasser betrug abwechselnd 1 Liter und 5 Liter. Ich operirte also in zwei Glasgefässen. Sie waren genau gewogen, berichtigt wegen ihrer specifischen Wärme nach der von *Regnault* gefundenen Zahl. Das angewandte Thermometer war mit einem Normalthermometer des physikalischen Kabinets verglichen.

Was endlich die Berichtigung wegen der specifischen Wärme des Gemenges betrifft, so glaubte ich nicht, die specifische Wärme durch einen directen Versuch bestimmen zu müssen; denn da das Gemenge sehr verdünnt war, so musste sich dessen specifische Wärme mehr oder weniger der Einheit nähern, und jeder etwaige Fehler in deren Bestimmung würde durch eine sehr grosse Zahl multiplicirt worden sein. Ich habe die Annahme vorgezogen, dass die specifische Wärme des Gemenges das [**467**] Mittel sei aus der des Wassers und der der angewandten Säure. So z. B.: Menge des angewandten Wassers 5000 g, Säure $\dot{H}^6\dddot{S}$ = 705 g, spec. Wärme der bestimmten Säure = 0,6157, also berichtigte Säure:

$$\begin{array}{r} 434{,}1 \\ 5000 \\ \hline 5434{,}1. \end{array}$$

Allein die Dichte des resultirenden Gemenges ist = 1,04. Jeder bei directer Bestimmung begangene Fehler würfe sich also auf die ganze Masse, während er in dieser Weise auf einen weit weniger beträchtlichen Theil fällt. Sieht man darauf, das Wasser so kalt zu nehmen, dass die Endtemperatur die der umgebenden Luft höchstens um 2° übertrifft, so bedarf es keiner merklichen Berichtigung für den Wärmeverlust. Denn die Mengung bewerkstelligt sich in 20 oder höchstens 30 Sec., und es bedarf mehr als 7 Min., damit darin das Thermometer 0°,1 sinke.

104) Die erhaltenen Resultate waren:

	Angewandte Säure.		Zahl der Proportionen.
No. 1	$\dot{H}^3\dddot{S}$	95,2	3
2	$\dot{H}^8\dddot{S}$	93,16	2
3	$\dot{H}^4\dddot{S}$	76,97 } 21,30 }	2
4	dito	77,5 } 21,3 }	2
5	$\dot{H}^6\dddot{S}$	47,8	1
6	dito	46,73	1
7	dito	46,30	1
8	$\dot{H}^2\dddot{S}$	134,2	3
9	dito	132,2	3
10	$\dot{H}\,\dddot{S}$	45,0	1
11	dito	46,76	1
		884,42	19
	Mittel	46,55.	

[**468**] Es ist nothwendig zu bemerken, dass man, da die Säure $\dot{H}^4\ddot{S}$ kein Multiplum in einfacher Zahl liefert, zu der erhaltenen Zahl hinzufügte: 21,3, was die beim Übergang von $\dot{H}^3\ddot{S}$ in $\dot{H}^4\ddot{S}$ entwickelte Wärme ist. Alsdann stellt die Summe genau zwei Proportionen vor. Was No. 10 und 11 betrifft, so wurde, da die Säure nicht genau $\dot{H}\ddot{S}$ war, das Aequivalent nach vorhin erwähnter Formel berechnet, und deshalb brachte man für diesen Versuch nur eine einzige Proportion in Rechnung:

105) Von diesem Mittel ausgehend sehen wir, dass die Säure von der angezeigten Zusammensetzung nach der Formel mit einem Ueberschuss an Wasser entwickelt:

	Gefunden.	Berechnet.	Multiplicirt mit 5,01.
$\dot{H}\ddot{S}$	229,41	232,75	1166,5
$\dot{H}^2\ddot{S}$	134,2	139,65	699,8
$\dot{H}^3\ddot{S}$	94,18	93,10	466,5
$\dot{H}^6\ddot{S}$	46,94	46,55	235,25.

Anlangend die von der wasserfreien Säure entwickelte Wärme, so bleibt sie dieselbe, und da ihre Menge 510,1 ist, so macht dies 11 Proportionen, deren Summe 512,05 sein würde. Das erste Atom Wasser würde also 6 Proportionen Wärme entwickeln. Da diese Zahlen sich auf eine willkürliche Einheit ($\ddot{S} = 1$) beziehen, so muss man sie mit 5,01 multipliciren, um sie auf das Gewicht des Sauerstoffs, als Einheit genommen, zurückzuführen. Für die wasserfreie Säure wird die Zahl = 2566, und für die wasserhaltige findet sie sich in der letzten Spalte der obigen Tafel.

106) Das Calorimeter lieferte also beständig eine zu kleine Zahl. Es war nun wichtig zu wissen, ob dies von der Einrichtung des Apparats oder von der behandelten Materie herrühre. Im ersten Fall würden alle mit diesem Apparat erhaltenen Zahlen einer Berichtigung bedürfen. Um mich darüber aufzuklären, machte ich [**469**] vergleichende Versuche, indem ich die Säure zu alkalischen Lösungen setzte; ich fand genau dieselben Zahlen. Somit konnte ich mich versichern, dass das Calorimeter richtige Data gab. Später fand ich, dass das Calorimeter nothwendig zu kleine Zahlen für die Schwefelsäure gab, wenn diese mit Wasser verdünnt war, weil es unmöglich war so viel Wasser hinzuzusetzen, dass die letzte Menge Wärme vollständig ausgetrieben worden. Ich hebe diesen Punkt hervor, da er mir lange anstössig war.

107) Nachdem die Verhältnisse für die Schwefelsäure festgestellt waren, fragte es sich nun zunächst, ob die Salpetersäure denselben Zahlen folge wie die Schwefelsäure. Schon im § 90 habe ich die Schwierigkeiten angezeigt, welchen die Mengungsmethode ausgesetzt ist, wenn sie in gewissen Grenzen ausgeführt wird. Ich habe gefunden, dass man einen grossen Theil dieser Schwierigkeiten vermeiden kann, wenn man das Volum der angewandten Flüssigkeit bedeutend vergrössert. Den grössten Einfluss auf diese Resultate hat der wahre Säuregehalt der Säure, der streng immer schwierig auszumitteln ist.

108) Hier die Uebersicht der angestellten Versuche:

Säure Zusammensetzung und Dichte.	Menge.	specifische Wärme.	Glas berichtigt.	Wasser.	Temperatur-Erhöhung.	Entwikkelte Wärme für ein Atom Säure.
$\dddot{N}\dot{H}$	226,5	0,455	308	5000	5,15°	1002,5
1,51	151	0,455	136,9	1150	14,8	1085
$\dddot{N}\dot{H}^2$	444	0,514	308	5000	6,4	719,8
1,485	222	0,514	308	5000	3,2	704,8
$\dddot{N}\dot{H}^4$	709,9	0,5889	308	5000	5,7	513,4
1,42	213	0,5889	136,9	1000	8,2	542,8
$\dddot{N}\dot{H}^8$	198	0,720	136,9	1000	2,6	262,5
1,32	660	0,720	308	5000	1,9	262,5

[470] 109) Aus dieser Tafel ist einleuchtend, dass die Säure $\dddot{N}\dot{H}^8$ halb so viel Wärme entwickelt als die Säure $\dddot{N}\dot{H}^4$, und letztere wiederum halb so viel als die Säure $\dddot{N}\dot{H}$. Ich glaube demnach ohne merklichen Fehler folgende Vertheilung, wobei die Säure als gemengt mit einem Ueberschuss Wasser gedacht ist, annehmen zu können:

$\dot{H}\dddot{N}$	1050	oder	6	× 175
$\dot{H}^2\dddot{N}$	700	-	4	× 175
$\dot{H}^4\dddot{N}$	525	-	3	× 175
$\dot{H}^8\dddot{N}$	262,4	-	1,5	× 175.

Bei allen diesen Versuchen sah ich darauf, dass die aus der Vermengung hervorgehende Temperatur die der umgebenden Luft höchstens um 2° überstieg. Die Versuche, deren Resultate ich im § 95 angegeben habe, wurden in einem kleineren Maass-

stabe angestellt. Ich hatte gefunden, die Säure $\dot{H}\ddot{N}$ entwickelte 194,25, was, auf O = 1 bezogen, 973,3 wird. Das Wesentliche ist, die Summe der von $\dot{H}\ddot{N}$ mit einem Ueberschuss Wasser entwickelten Wärme zu kennen, und dies Mal glaube ich keine merkliche Abweichung befürchten zu dürfen. Allein man sieht daraus, dass die Zahl, welche ich Wärme-Aequivalent genannt habe, nicht mehr gleich ist für beide Säuren. Die stärkste Säure entwickelt die meiste Wärme.

110) Ich benutze diese Gelegenheit, um Vergessenes nachzuholen. Ich schloss im § 92 aus der Wärme, die ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Salpetersäure entwickelte, dass es eine Verbindung von ersterem mit letzterer geben müsse. Ich muss hier bemerken, dass diese Verbindung durch die Versuche von *Jacquelin* ausser Zweifel gesetzt worden ist; demselben gelang es sie zu isoliren. (Annal. de chim. et de phys. T. LXX p. 318.)

111) Ich hatte mich (§ 78—86) in eine Erörterung [**471**] über die Constitution der schwefelsauren Salze eingelassen. Das hiess sich in eine eben so wichtige als schwierige Frage einlassen, und erst als ich mich, obwohl wider Willen, in der Umöglichkeit sah, directe Proben zu geben, nahm ich meine Zuflucht zu einer indirecten Argumentationsweise. Auch da noch war ich gezwungen eine Hypothese zu machen, nämlich anzunehmen, dass das dritte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure weniger Wärme entwickle als jedes der beiden vorgehenden. Diese Annahme musste bewiesen werden; nur um diesen Preis war die Ueberzeugung zu erlangen. Ich habe im § 83 von mehreren in dieser Absicht unternommenen Versuchen gesprochen. Man begreift leicht, welchen Werth ich auf das Gelingen legte. Endlich, nach vielen unnützen Versuchen sah ich, wie es so oft geschieht, dass eins der einfachsten Mittel geradeswegs zum Ziele führte.

112) Ich bereitete mir zuvörderst recht reines kohlensaures Bleioxyd, zersetzte es darauf durch eine möglichst gemässigte Wärme, und erhielt dadurch gelbes Oxyd, welches kaum eine Spur Kohlensäure enthielt und äusserst zart war. Mengt man das so erhaltene Oxyd mit Schwefelblumen, ohne das Gemenge zu sehr zu reiben und, vor allem, ohne es zu comprimiren, macht einen Haufen davon und zündet es an, so geräth es bald in's Glühen, und nach beendigtem Versuch findet man, dass bloss die Oberfläche schlecht oxydirt ist, das Innere der Masse aber in Sulfat, gemengt mit Bleioxyd, umgewandelt ist. Je

kleiner der Ueberschuss an Bleioxyd ist, desto weniger gelingt die Operation, selbst in Sauerstoffgas. Ich fand, dass 1 Theil Schwefel auf 50 bis 60 Th. Bleioxyd das zweckmässigste Gemenge gaben. Ist der Antheil Oxyd geringer, so hat man immer, selbst im Sauerstoff, zu befürchten, dass sich etwas schweflige Säure bilde, und dies macht die Resultate verwickelt. Ich machte den Versuch im Verbrennungs-Calorimeter. Der Sauerstoff wurde seitwärts hineingeleitet, und daher war die Verbrennung [**472**] nicht ganz vollkommen. Folgendes sind die Details des Versuchs:

Apparat voll Wasser, gleichwerthig mit		10963 g Wasser
Bleioxyd 302 g $\times$ 0,05		15,1
Schwefel 4,25 - $\times$ 0,2		0,85
Gesammte Masse	$m =$	10978,9
Anfangstemperatur $t = 17^\circ$ C.	$mt =$	186630.
Endtemperatur $t' = 18^\circ,9$.		

Es hatte sich ein wenig schweflige Säure gebildet. Der Rückstand, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um alles überflüssige Oxyd auszuziehen, hinterliess 36,1 schwefelsaures Bleioxyd, die 3,828 g Schwefel enthielten; von den 4,25 g Schwefel entwichen also 0,422 als schweflige Säure. Wir haben also nach dem Versuch:

Für den Apparat	10963
Bleioxyd 0,276 . 0,05	13,8
Schwefelsaures Bleioxyd 36,1 . 0,087	3,1
	$m' =$ 10979,9.

Die während des Versuchs entwickelte Wärme ist $m't' - mt$ $= 20890$. Ein Theil dieser Wärme rührt von der Bildung der schwefligen Säure her. Da die Verbrennung eines Gramm Schwefel 2601 Wärme giebt, so haben wir, für 0,422 Schwefel, 1097,6 Wärme von 20890 abzuziehen. Der Rest 19793 ist durch Umwandlung des Schwefels in schwefelsaures Blei erzeugt, und giebt für 1 g Schwefel 5171.

Ein zweiter Versuch wurde mit denselben Quantitäten der Substanzen gemacht. Es ist zu bemerken, dass die Temperatur der umgebenden Luft an diesem Tage genau der beim vorhergehenden Versuche gleich war; sie war $18^\circ,2$. Der Apparat wurde auf die Temperatur 17° zurückgeführt; am Ende des Versuchs befand es sich auf 19°. Bei einem Grad Temperaturunterschied zwischen dem Apparat und der umgebenden Luft ward der Austausch [**473**] der Wärme ungemein langsam. Diesmal

wurde der Sauerstoff von oben in den Apparat gebracht, in der Weise, dass ein gleichförmiger Strom dieses Gases die ganze Oberfläche des Gemenges traf. Auch war die Verbrennung vollständig. Es gab mithin nichts für Bildung von schwefliger Säure abzuziehen. Berechnet, wie das erste Mal, gab dieser Versuch für 1 g Schwefel 5174.

113) Die erhaltene Zahl ist aus mehreren Elementen zusammengesetzt zunächst aus der bei Bildung der Schwefelsäure entstehenden Wärme, dann aus der, die bei Verbindung der Säure mit dem Bleioxyd entwickelt wird. Man muss also zur Herleitung des Resultats den Werth des einen dieser Elemente kennen. Suchen wir daher ihn kennen zu lernen.

Auf den ersten Blick scheint es sehr leicht, Bleioxyd mit Schwefelsäure zu verbinden; allein ein Anderes ist, die dabei entwickelte Wärme zu bestimmen. Bedient man sich einer verdünnten Säure, so erfolgt die Verbindung nicht oder sehr langsam, und dies macht die Bestimmung der entwickelten Wärme unmöglich. Wenn man aber ein Häufchen Bleioxyd mit ein Wenig recht concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so sieht man zunächst die unteren Theile des Oxyds sich mit Säure tränken, hierauf erhitzt sich das Gemenge bis zu dem Punkt, dass es Schwefelsäuredämpfe ausstösst, und dann ist es nicht selten. dass der obere Theil des Oxyds bei der Verbindung mit den sauren Dämpfen sich entzündet. Durch Anwendung von concentrirter Säure kann man also zum Ziel gelangen. Mehrere im Calorimeter ausgeführte Versuche bewiesen mir, dass die Verbindung niemals gehörig von statten geht, wenn man Base und Säure in dem zu ihrer gegenseitigen Sättigung erforderlichen Verhältniss anwendet; es muss eine von ihnen vorwalten, und zwar kann man nur mit einem Ueberschuss von Säure zu einem genügenden Resultate gelangen. Ich bediente [**474**] mich zum Vermengen eines Kupfercylinders, der aufrecht inmitten des Kastens des Calorimeters befestigt war. Der Deckel desselben trug ein Messingrohr, welches aus dem Wasser des Calorimeters hervorragte und somit das Innere des Cylinders mit der äusseren Luft in Gemeinschaft setzte. Dies Rohr war so weit, dass es den Stiel eines zur Beschleunigung der Mengung dienenden Rührers durchliess, und die Säure einzugiessen erlaubte. Die letztere konnte nur nach Maassen hineingebracht werden. Das Wasser wurde durch einen eigens dazu bestimmten Rührer in Bewegung gesetzt.

Auch wenn alle zum Versuch bestimmte Säure eingegossen

und das Gemenge wohl umgerührt ist, hindert dies doch nicht, dass die Vereinigung nur theilweise sei. Das Thermometer, welches anfangs rasch steigt, nimmt bald einen langsamen Gang an und kommt erst nach geraumer Zeit auf das Maximum; das macht die Beobachtung des Thermometers und die Berichtigung wegen des Wärmeverlustes sehr unsicher. Dies begreift sich leicht, wenn man erwägt, dass die stete Wärme-Entwicklung, die im Innern stattfand, auf einen Punkt gelangen musste, wo sie dem Wärmeverlust des Apparats beinahe gleich kam. Alles dies machte das Experiment unnütz. Man musste die Wirkung nach Belieben hemmen können oder auf das vorgesetzte Ziel verzichten. Zum Glück bot das Wasser ein bequemes Mittel dar. Indem man in das Innere eine hinreichende Menge Wasser brachte, im Moment, wo man den Gang des Thermometers sich verlangsamen sah, bewirkte man eine instantane Wärme-Entwicklung; das Thermometer erreichte ein sehr deutliches Maximum, da die Säure zu verdünnt ward, um sich während des kurzen Zeitraums, den sie noch mit dem Oxyd in Berührung blieb, in beträchtlicher Menge mit demselben zu verbinden.

Das Wasser erfüllte noch einen anderen, nicht minder wichtigen Zweck. Um einen Schluss aus dem Versuch [**475**] zu ziehen, musste man nothwendig wissen, wie viel Oxyd von der Säure gesättigt ward, und wie viel unverbunden blieb. Hätte man die Menge des gebildeten Sulfats direct bestimmen wollen, so hätte man dem Rückstand die freie Säure durch Waschen entziehen müssen. Aber ehe man dahin gelangt wäre, würde sich die Menge des Sulfats beträchtlich vermehrt haben, zu geschweigen von der grossen Schwierigkeit, das Gewicht eines Niederschlags von wenigstens 300 g mit Genauigkeit zu bestimmen. Man musste daher ein anderes Mittel wählen, und dieses lieferte das Wasser. Es ist leicht, die in den Apparat gebrachte Menge Säure mit Genauigkeit zu kennen. Man fügt Wasser hinzu, rührt es wohl mit dem Rührer um, und so wie das Maximum erreicht ist, nimmt man den Apparat auseinander und giesst die Flüssigkeit vom Niederschlage ab. Zur grösseren Genauigkeit filtrirt man eine hinreichende Menge ab, um die Dichtigkeit mit Genauigkeit zu bestimmen. Da mit Ausnahme der Abgiessung, die keine Schwierigkeit darbietet, die Operation gar nicht eilt, so kann man sie ganz mit Musse ausführen.

Kennt man die Menge und die Zusammensetzung der hinzugefügten Säure, so kennt man auch die Menge des darin enthaltenen Wassers. Eben so kennt man die Menge des hinzuge-

fügten Wassers, und da bei dieser Hinzufügung das Wasser sich nicht verlieren kann und sich nur ein wasserfreies Salz bildet, so kann alles Wasser nirgendwo anders als in der Flüssigkeit sein. Hat man deren Dichtigkeit bestimmt, und kennt das Verhältniss von Wasser und Säure, so hat man Alles, was man braucht, um die Menge der freien Säure, und folglich die Menge des gebildeten Sulfats zu bestimmen.

114) Es bleibt nun noch eine Schwierigkeit zu überwinden, die: die einfachste Auslegungsweise des erhaltenen Resultats aufzufinden. Wenn ich nicht darin eine reelle Schwierigkeit erblickte, könnte ich den Leser mit [**476**] vielen Details verschonen. Allein wir sehen täglich falsche Schlüsse ziehen; gut experimentiren, ohne gut zu urtheilen, ist fast nicht möglich. In der Thermochemie ist nichts leichter als sich in den Deductionen zu irren; deshalb muss man sie mit den nöthigen Details darlegen, um den Leser selbst in den Stand zu setzen, einen dem Verfasser etwa entschlüpften Fehlschluss zu entdecken.

115) Die Ergebnisse dreier Versuche sind folgende:

	I.	II.	III.
Bleioxyd	306,4	306,4	306,4
Säure von 1,845 Dichte	368	368	368
Darin: wasserfreie Säure	298,27	dito	dito
Darin: Wasser	69,7	dito	dito
Hinzugefügtes Wasser	500	600	600
Anfangstemp. des Apparats	14°,5	15°	14°,05
Endtemp. des Calorimeters	20 ,8	21 ,5	20 ,55
Endtemp. d. Gemeng. darin	21 ,5	22 ,1	21 ,6
Temp.-Erhöh. d. Calorim. t'	6 ,3	6 ,5	6 ,5
Temp.-Erhöh. d. Innern t''	7	7 ,1	7 ,55
Dichte d. Flüssigk. am Ende der Versuche	1,267	1,233	1,233
Säure, verbund. mit Bleioxyd	60	62,9	62,9
Apparat, mit seinem Wassergehalt, gleichwerthig in Wasser	—	10574,27	—

116) Um diese Versuche zu berechnen, hat man zu erwägen: 1) dass das zur Auffangung der entwickelten Wärme in den Calorimeter gebrachte Wasser und das zur Verdünnung der Säure in das Innere des Apparats gebrachte Wasser immer gleiche Temperatur hatten, 2) dass, da die im Innern befindliche

Masse immer eine etwas höhere Temperatur als der übrige Apparat besass (wenigstens wenn man den Versuch nicht über die Maassen verlängern wollte), es unerlässlich war, den der innern Masse und den dem übrigen Apparat entsprechenden Theil der Wärme gesondert [**477**] zu berechnen; 3) dass die oben angezeigte Menge Bleioxyd, berichtigt wegen der specifischen Wärme, als Aequivalent einer Wassermenge von 26,75 g in Rechnung genommen ward und die Schwefelsäure als Aequivalent 128,8 g Wasser.

117) Sonach gelangt man zu Zahlen, welche sämmtliche beim Versuch entwickelte Wärme angeben. Diese Quantitäten sind offenbar zu gross, um die ganze durch den Zusatz des Wassers entwickelte Wärmemenge. Diese Menge hätte für jeden Versuch berechnet werden können; allein dies würde vorausgesetzt haben, dass das Calorimeter durchaus die nämliche Zahl gäbe, welche die Säure auf dem Wege der Mengung geliefert haben würde. Diese Annahme war nicht zulässig. Ueberdies zeigte die Dichtigkeit der Flüssigkeit hinlänglich, dass die Säure nicht all die Wärme abgegeben hatte, die sie mit Wasser abgeben kann, wenn dessen Menge grösser ist. Man musste also möglichst vermeiden Voraussetzungen zu machen. Ich zog es vor, direct durch den Versuch zu bestimmen, wie viel Wärme die angewandte Säuremenge entwickelte, wenn sie sich durch einen hinlänglichen Zusatz von Wasser auf gleiche Dichtigkeit zurückgeführt befand. Wir haben:

Für Versuch I	
Entwickelte Wärme	71205
Wärme, vom Wasser herrührend	53541
	17664.

Dividirt man diese Zahl durch die Säuremenge, die mit dem Bleioxyd verbunden war, d. h. durch 60, so hat man die Wärmemenge, welche ein Theil Schwefelsäure mehr bei Verbindung mit Bleioxyd als bei Verbindung mit Wasser entwickelt. Um diese Zahl auf O = 1 zu beziehen, muss man sie mit 5,011 multipliciren. Man erhält dann: Wärme entsprechend 1 Aequivalent 1475.

[**478**]

Für Versuch II	
Entwickelte Wärme	74094
Wärme, vom Wasser herrührend	56137
	17957
Wärme, entsprechend 1 Aequival.	1432

Für Versuch III

Entwickelte Wärme	74434
Wärme, vom Wasser herrührend	56137
	18297
Wärme, entsprechend 1 Aequival.	1457.

118) Wir haben also gefunden:

1473; 1432; 1457 Mittel 1454,6.

Diese Zahl ist der Ausdruck des Unterschiedes zwischen der durch das Wasser und der durch das Bleioxyd entwickelten Wärme. Man muss also, um alle zwischen dem Oxyd und der wasserfreien Säure entwickelte Wärme zu haben, die von dem Wasser entwickelte Wärme, d. h. 2566 (§ 105) hinzufügen. Die *wasserfreie Schwefelsäure entwickelt also, bei Verbindung mit Bleioxyd, auf das Atom 4014 Wärme.*

119) Im § 112 haben wir gesehen, dass 1 g Schwefel, bei Verwandlung in schwefelsaures Bleioxyd, 5174 Wärme entwickelt. Ein Aequivalent Schwefel entbindet also 10405

Wärme aus der Verbindung von $\dot{Pb}$ mit $\dddot{S}$	4014
Wärme aus der Oxydation des Schwefels	6391

Allein wir wissen (§ 82), dass die Wärme aus der Bildung eines Aequivalents schwefliger Säure 5202 ist; zieht man also diese Zahl ab von der ganzen aus der Oxydation des Schwefels entspringenden Wärme, so bleibt 1189 *für die vom dritten Sauerstoff-Aequivalent entwickelte Wärme.*

In Wirklichkeit ist diese Zahl noch zu gross, weil die aus der Verdichtung der schwefligen Säure darunter [**479**] mit begriffen ist, und diese Wärme noch der bei Bildung der schwefligen Säure erzeugten Wärme hinzugefügt werden musste. — Jedenfalls sehen wir aber, dass das dritte in der Schwefelsäure enthaltene Sauerstoffatom weniger Wärme entwickelt als jedes der beiden ersten.

120) Jetzt da wir in der Constitution der Schwefelsäure ein thermisches Element mehr kennen, verweise ich den Leser auf die in § 84 auseinandergesetzten Betrachtungen, und begnüge mich, die Vertheilung der Wärmeentwicklung nach beiden Hypothesen nochmals aufzustellen:

Zusammensetzung $\ddot{S}+\dot{H}$		
S	$+\,2O$	5202
SO^2	$+\;O$	1189
$\dot{H}^2$	$+\;O$	4350
$\ddot{S}$	$+\;\dot{H}$	1400
		12141

Zusammensetzung $\overset{....}{S}+H$.		
S	$+\,2O$	5202
SO^2	$+\;O$	1189
SO^3	$+\;O$	1189
$\overset{....}{S}$	$+\;H$	4561
		12141.

Thermochemische Constitution des schwefelsauren Zinks.[17])

[**593**] 121) Es ist ohne Zweifel von grossem Interesse, die bei Bildung irgend eines Salzes entwickelte Wärme zu kennen. Für den Augenblick halte ich kein Salz für geeigneter hierzu, als das schwefelsaure Zink. Dies hat mich veranlasst, es zu studiren. Dies Salz besteht im krystallisirten Zustand aus $\dot{Z}n\ddot{S}+7\dot{H}$. Seit langer Zeit weiss man, dass es an einem trocknen Ort verwittert und $6\dot{H}$ verliert; allein das letzte Atom Wasser hält es mit ziemlicher Kraft zurück, weshalb man es, nach den scharfsinnigen Bemerkungen von *Graham*, $\dot{Z}n\ddot{S}\dot{H}+6\dot{H}$ schreibt.

[**594**] 122) Wenn man das krystallisirte Salz in Wasser löst, so findet eine Wärme-Absorption statt. Da die Menge derselben sehr klein ist, so konnte der Versuch, der deren Bestimmung zum Zweck hatte, nur auf dem Wege der Mengung gemacht werden. Die folgende Tafel giebt an: 1) das Gewicht des Glasgefässes, berichtigt wegen seiner specifischen Wärme, oder dessen Werth in Wasser, ausgedrückt in Grammen, 2) die Menge des aufgelösten Wassers, 3) die Menge des zu seiner Auflösung angewandten Salzes, 4) die specifische Wärme des entstandenen Gemenges, wie sie der directe Versuch gab, 5) die beobachtete Senkung des Thermometers, 6) endlich das für ein Aequivalent Salz berechnete Resultat: O = 1.

Wasserwerth des Glasgefässes.	Gelöstes Salz.	Angewandtes Wasser.	Specifische Wärme d. Lösung.	Senkung des Thermometers.	1 Atom $\dot{Z}n\ddot{S}+7\dot{H}$ absorbirt Wärme.
65	63g,87	800	0,9611	—1°	250,5
43	63 ,8	400	0,9074	—1 ,6	251,8
65	102 ,1	400	0,9136	—1 ,6	253,3
65	100	800	0,9136	—1 ,6	252,7
65	100	800	0,9136	—1 ,5	236,9
65	100	800	0,9136	—1 ,6	252,7
				Mittel	254,4.

123) Zur Bestimmung der Wärmemenge, die sich bei der Verbindung von $\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}$ mit 6$\dot{H}$ entbindet, löste ich, wie beim vorhergehenden Versuch, das Salz, welches nur noch ein Atom Wasser enthielt. Um mich indess zu versichern, dass das Salz wirklich nur ein Atom Wasser enthalte, glühte ich einige Grammen. Der Rückstand betrug 89,86 Proc. Nach *Berzelius'* Tafel hätten es 89,9 sein sollen. Das effloresсirte Salz enthielt also in der That nur ein Atom Wasser. [**595**]

Wasserwerth des Glasgefässes.	Gelöstes Salz.	Angewandtes Wasser.	Specifische Wärme d. Lösung.	Temperatur-Erhöhung.	1 Atom $\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}$ entwickelt Wärme.
65	34g,04	800	0,98	2°,1	614,4
45	25 ,09	400	0,9335	3	589,4
65	62 ,3	837,7	0,9136	3 ,75	592,2
65	62 ,3	837,7	0,9136	3 ,8	600,2
65	62 ,3	837,7	0,9136	3 ,7	584,3
65	52 ,3	837,7	0,92	3 ,2	599,5
				Mittel	596,6.

124) Um die von dem wasserfreien Salz mit dem ersten Atome Wasser entwickelte Wärmemenge zu erhalten, löste ich auch dieses.

Wasserwerth des Glasgefässes.	Gewicht des Salzes.	Gewicht des Wassers.	Specifische Wärme d. Lösung.	Temperatur-Zunahme.	1 At. wasserfreies Salz entwickelt Wärme.
65	56g	844	0,9136	7°,6	1202
65	34,04	800	0,9611	4 ,6	1177
65	56	844	0,9136	7 ,55	1194
65	40	602,4	0,9136	7 ,4	1200
				Mittel	1193.

125) Um zu erfahren, wie viel Wärme bei Verbindung der Schwefelsäure mit Zinkoxyd entwickelt werde, bereitete man dieses Oxyd durch Verbrennung des Metalls. Das Oxyd erwies sich nicht ganz rein; es hinterliess einen unlöslichen Rückstand von 1,86 Proc. Die unten angeführten Mengen dieses Oxydes sind hiernach berichtigt. Der Versuch wurde im Calorimeter angestellt. Man kann nicht concentrirte Schwefelsäure zu diesen

Untersuchungen anwenden. Selbst wenn man mit schwacher Säure operirt, darf man das trockne Oxyd nicht darauf schütten, denn es würde sich fast augenblicklich eine feste Masse bilden, die sich nur sehr langsam löste. Am besten ist es, das Oxyd zuvor im Calorimeter mit [596] einer hinreichenden Menge Wasser zu mengen. Es entwickelt sich dabei keine Wärme. Dann beobachtet man das Thermometer, und nun erst fügt man die Säure hinzu; ich nahm die mit 6 Atomen Wasser = $\dot{H}^6\dddot{S}$. Bei Berechnung dieser Versuche nahm ich, nach *Regnault's* Untersuchungen, die specifische Wärme des Zinkoxyds = 0,1248, die der angewandten Schwefelsäure = 0,6157. Endlich setzte ich voraus, dass, innerhalb der Dichtigkeitsgrenzen der entstandenen Flüssigkeit, die specifische Wärme dieser aus den specifischen Wärmen ihrer Elemente zusammengesetzt sei. Es lässt sich für jetzt nicht behaupten, dass diese Voraussetzung ganz richtig sei; allein, es ist wenigstens gewiss, dass sie in vorliegendem Fall nur wenig von der Wahrheit abweichen kann.

Hier die Data des Versuchs:

	I.	II.	III.
Temperatur der umgebenden Luft	19° C.	19° C.	17° C.
dito d. Flüssigk. vor d. Versuch	17 ,1	15 ,9	12 ,2
dito dito dito nach dito	20	20 ,3	17 ,7
Temperatur-Zunahme	2 ,9	4 ,4	5 ,6
Angewandtes Zinkoxyd	86 ,7	131 ,8	168
Wasser, inwendig zugefügt	300	300	500
Angewandte Säure $\dot{H}^6\dddot{S}$	211 ,5	423	423
Apparat und Wasser	10427	10427	10427
Wärme, von 1 Atom $\dot{Z}n$ entwickelt	1879	1883	1822.

Es ist wesentlich zu bemerken, dass diese Zahl noch all die Wärme enthält, welche die Säure $\dot{H}^6\dddot{S}$ mit Wasser entwickelt haben würde. Man wird auch bemerken, dass, nachdem alles Zinkoxyd gelöst ist, ein mehr oder weniger beträchtlicher Ueberschuss an Säure zurückbleibt, und dass die von diesem entwickelte Wärme gar nichts mit dem Zweck unserer Untersuchung zu schaffen hat. Man muss sie also in Rechnung ziehen, und die erhaltene [597] Wärme auf vollständig mit Wasser verdünnte Schwefelsäure zurückführen. Man erhält alsdann:

I.	II.	III.	Mittel.
1633,5	1630,8	1563,0	1609,1.

126) Um daraus die zwischen $\dot{Zn}$ und $\dddot{S}$ entwickelte Säure abzuleiten, fügen wir alle von Wasser und Säure entwickelte Wärme hinzu.

So haben wir	1609,1
Wärme, vom Wasser (§ 105)	2566
	4175,1
Wärme, vom $\dot{Zn}\dddot{S}$ mit 7 $\dot{H}$ (§ 124)	1193
Also für $\dot{Zn} + \dddot{S}$	2982,1.

127) Anlangend die durch Oxydation des Zinks entwickelte Wärme, so hat *Dulong* drei Versuche gemacht, die gaben:

für ein Liter Sauerstoff	7599 ;	7378 ;	7753
- - Gramm -	5307 ;	5153 ;	5414.

Ich glaube das Mittel dieser Zahlen annehmen zu müssen. Dasselbe ist 5291.

128) Die bei Bildung des schwefelsauren Zinkoxyds entwickelte Wärme ist also:

$Zn + O$	5291
$S + O^3$	6391
$\dot{Zn} + \dddot{S}$	2982,1
$\dddot{S}n\dddot{S} + \dot{H}$	596,4
$\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H} + 6\dot{H}$	805,8
	16111,3.

Von dieser Menge werden 254,4 bei Lösung des Salzes verschluckt. — Die Zahl, welche die entwickelte Wärme ausdrückt, bezieht sich auf die Stelle, welche das Zeichen + in der Formel einnimmt.

[**598**] 129) Es haben so viel Zahlen und Versuche zur Bildung dieser Tafel beigetragen, dass es unmöglich ist, ihr volles Vertrauen zu schenken. Der Experimentator, der in einem solchen Falle nicht Anstoss fände, würde sich wahrscheinlich bald irren. Man muss also ein Prüfungsmittel aufsuchen, und dieses bietet sich von selbst dar: die Erzeugung derselben Verbindung auf anderem Wege. Im gegenwärtigen Fall bietet uns die Lösung des Zinks in Säure das Mittel dar; und eben deshalb wählte ich eigens das schwefelsaure Zinkoxyd.

Von der Lösung des Zinks in Säuren.

130) Mag man Wasserstoff darstellen, oder den Vorgang in der Säule studiren wollen, so hat man Zink in Säure zu lösen. Diese Lösung wird von einer Wärme-Entwicklung begleitet, die genau zu kennen von Nutzen ist. Vor zwei Jahren hatte ich versucht, sie zu bestimmen; allein, eines Ausgangspunkts entbehrend, wusste ich nicht, worauf die erhaltenen Zahlen zu beziehen seien.

Als Mittel aus 15 Versuchen fand ich, dass ein Atom Säure $\dot{H}^6\dddot{S}$ an Wärme 545 entwickelt ($\dddot{S} = 1$); auf $O = 1$ bezogen, giebt dies:

für ein Atom Zink	2731°
Wärme, von der Säure	233
	2498.

Ich wiederholte den Versuch, um zu sehen, ob ich noch jetzt dieselbe Zahl finden würde, und erhielt nach vollzogener Berichtigung 2529 und 2531.

131) Man mag Zinkoxyd oder Zink in Schwefelsäure lösen, so ist das Product in beiden Fällen das nämliche, obwohl der Process verschieden ist. Wir können also die in beiden Fällen verausgabten Wärmemengen vergleichen. Sie werden eine Gleichung darstellen, deren beide Seiten ein und dasselbe Glied enthalten und [**599**] dies ist die bei Bildung der Schwefelsäure entbundene Wärme, welche wir vernachlässigen.

Die erste Zahl besteht offenbar aus der bei Oxydation des Zinks und der bei Lösung des Oxyds entwickelten Wärme. Die zweite Zahl besteht natürlich aus der bei Lösung des Metalls entbundenen Wärme plus einer gewissen unbekannten Grösse. Für diese finden wir 4371, was beinahe die bei Oxydation des Wasserstoffs entbundene Wärme ist. Offenbar wird, bei Bildung des schwefelsauren Zinkoxyds durch Lösung des Zinks, das Metall nicht durch freien Sauerstoff oxydirt, sondern durch den Sauerstoff, der bei seiner Verbindung mit Wasserstoff einen Theil seiner Wärme entwickelt hat. Um also die ganze Wärmesumme zu erhalten, muss man alle bei Bildung des Wassers entbundene Wärme hinzufügen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Dies bewirkt sich von selbst; man braucht nur die angedeutete Addition zu vollziehen. Wir haben also:

Zn + O	5291	und	H^2 + O	4350
$\dot{Z}n + \ddot{S}Aq$	1609	-	$\dot{Z}n + \ddot{S}Aq$	2529
	6900			6879.

Der Unterschied beider Zahlen, 21, überschreitet in keiner Weise die Grenzen der Beobachtungsfehler. Es ist selbst nicht wahrscheinlich, dass sich die Fehler bloss auf der einen Seite befinden. Unter allen diesen Zahlen scheint mir die wenigst zweifelhafte die zu sein, welche der Lösung des Zinkoxyds in der Säure entspricht, dann die, welche der Lösung des Metalls in der Säure zukommt.

132) Es scheint mir von Interesse für die Wissenschaft, bei dieser Prüfungsweise zu verweilen. Vereinzelte Versuche liefern keine Gewähr. Am schwierigsten ist gewiss, sich selbst vor Irrthümern zu hüten. Bei einem so schwierigen Gegenstande kann man sich nicht genug gegen sein eigenes Urtheil verwahren, und deshalb [**600**] wird diese Prüfung, welche gänzlich auf dem Satz von der Beständigkeit der Summen beruht, köstlich. Auch war er mir im gegenwärtigen Fall von grosser Hülfe. Ich gelangte nicht sogleich zu recht übereinstimmenden Zahlen; ich begann zu glauben, die aus der Lösung des Zinkoxyds in Schwefelsäure entspringende Wärme sei 1882. Allein, da bei dieser Annahme die Beständigkeit der Summen nur ziemlich angenähert stattfand, ward ich genöthigt alle meine Rechnungen wieder durchzusehen, und da fand ich, dass, weil die Säure im Ueberschuss angewandt worden war, ein Theil der entwickelten Wärme von ihr herrührte. Nach Abzug dieser Menge fand ich nun, dass die Zahl 1654 sei. Die Uebereinstimmung ist ziemlich genügend, da die Abweichung nicht mehr als 66 auf 6900 beträgt. Nachdem ich jedoch zu einem anderen, eben erwähnten Prüfungsmittel geführt worden war, fand ich, dass die durch Lösung des Zinkoxyds in Schwefelsäure entstehende Wärme nur 1606 bis 1610 betrug. Beim Aufsuchen der Ursache dieser Differenz fand ich, dass die Berichtigung, wegen der aus der Säure herrührenden Wärme, nach der früher für die Schwefelsäure angenommenen Zahl gemacht worden war, und dass, von der im § 105 angenommenen Zahl ausgegangen, das berichtigte Resultat, wie angegeben, 1609 wurde.

133) Um Rectificationen zu erhalten, suchte ich zu bestimmen, welche Wärmemenge sich bei Lösung des Zinkoxyds in Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure entwickle. Alle diese Versuche wurden nach der Methode der Mengung, also

ohne Hülfe des Calorimeters gemacht. Wohl verstanden, war die Säure vollständig mit Wasser verdünnt, so dass sich die erhaltene Wärme nur auf das Zinkoxyd bezieht. Für ein Aequivalent Zink erhielt ich

Schwefelsäure:

1605 ; 1598 ; 1636 ; Mittel 1610

[601] Salpetersäure:

1474 ; 1476 ; 1468 ; Mittel 1472

Chlorwasserstoffsäure:

1251 ; 1275 ; 1300 ; Mittel 1275,3.

134) Zu gleicher Zeit, da ich die bei Lösung des Zinks in Schwefelsäure entwickelte Wärme zu bestimmen suchte, machte ich auch ähnliche Versuche mit Salzsäure. Ich fand, dass ein Aequivalent Zink entwickelte 2185.

Nimmt man aus § 133 die bei Lösung des Zinkoxyds in derselben Säure entwickelte Wärme, so hat man:

$$\begin{array}{llll} Zn + O & = 5291 & \qquad \dot{Zn} + H\mathrm{Ȼl} & = 2185 \\ \dot{Zn} + H\mathrm{Ȼl} & = 1275 & \qquad H^2 + O & = 4350 \\ \hline & \,6566 & & \,6535. \end{array}$$

135) Ich habe noch eine Zahl zu prüfen, die, im § 118 für die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd erhaltene. Sie war 1454. Um sie zu prüfen, ging ich vom Satz der Thermoneutralität aus (§ 69), und suchte zwei Salze, welche vollkommen t h e r m o - n e u t r a l seien, d. h. sich, zusammengemengt, ohne alle Temperaturänderung gegenseitig zersetzen. Da ich mich zuvor überzeugt, dass dies der Fall sei, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Zink und von salpetersaurem Blei vermische, suchte ich für diese die thermischen Elemente auf.

136) Immer die Säure als vollständig mit Wasser verdünnt, und daher keine Wärme entwickelnd, vorausgesetzt, fand ich mittelst Mengung:

Bleioxyd und Salpetersäure 1320.

Wir haben also:

$$\begin{array}{llcll} \dot{Zn}\dddot{S} & = 1616 & \text{und} & \dot{Zn}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} & = 1472 \\ \dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} & = 1320 & \text{also} & \dot{Pb}\dddot{S} & = 1458 \\ \hline & \,2930 & & & \,2930. \end{array}$$

Wer über dieses Resultat nachdenkt, wird sogleich bemerken, dass alle diese Zahlen eine uns unbekannte Grösse enthalten,

nämlich die Wärme, welche, wie wir annehmen [**602**] müssen, beim Uebergang des Zink- und des Bleioxyds in den Auflösungszustand verschluckt wird. Dagegen würde das schwefelsaure Bleioxyd, indem es sich niederschlägt, Wärme entwickeln müssen, und doch findet Thermo-Neutralität statt.

Was die Lösung des Zinkoxyds betrifft, so begreift man leicht, dass sie das Resultat nicht trüben kann, da sie auf beiden Seiten statthat. Anders verhält es sich mit der Lösung des Bleioxyds, die nur in dem einen Fall und nicht in dem anderen geschieht. Es scheint also, dass, wenn man, trotz der Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds, keine Temperaturveränderung bemerkt, eine Temperatur-Compensation stattfinden müsse, und diese könnte wohl in der Wassermenge liegen, die sich in beiden Fällen mit den Salzen verbindet. Diese Menge ist nicht gleich. Das schwefelsaure Zinkoxyd enthält 7 Atome Wasser, das salpetersaure dagegen nur 6; ein Atom wird also in Freiheit gesetzt und muss Wärme entwickeln. Es bedarf mithin einer besonderen Untersuchung, um diesen Punkt aufzuklären.

137) Neuerdings ist die Aufmerksamkeit der Physiker, die sich mit der Volta'schen Säule beschäftigen, auf die Wärme-Erscheinungen bei derselben hingelenkt worden. Ich erinnere nur an die interessante Abhandlung, die Hr. *Joule* im Octoberheft 1841 des Philosophical Magazine (On the heat evolved by metallic conductors of Electricity and in the Cells of a Battery) veröffentlicht hat. Hr. *Joule* bemerkt, dass man, um sich eine richtige Idee von der in der Zelle erzeugten Wärme zu machen, alle aus einer nicht elektrolytischen Quelle entspringende Wärme eliminiren müsse. Und da er es es als bewiesen ansieht, dass die Verbindung eines Oxyds mit einer Säure zu dieser Klasse gehört, so hält er es für nothwendig, die beobachtete Wärme zu berichtigen um die ganze Wärmemenge, die bei Lösung des Zinkoxyds in der Säure [**603**] entsteht. Der Verfasser hat mehrere Versuche gemacht, diese Menge zu bestimmen, und im Mittel gefunden, dass 100 Gran Zinkoxyd bei Lösung in Schwefelsäure eine Wärmemenge liefern, die zwei Pfund Wasser um 3°,44 F. in der Temperatur erhöhen. Nach Reduction mit diesen Zahlen findet man, dass die bei Lösung eines Atoms Zink entstehende Wärme, Hrn. *Joule* zufolge, 1108 ist. Wir haben gesehen, dass sie 1660 beträgt. Mithin ist die von ihm gefundene Zahl im Verhältniss 11 : 16 zu klein.

Als Wirkung der Säule erhielt Hr. *Joule* eine Temperatur-Erhöhung von 4°,6 F. in zwei Pfund Wasser. Die wegen der

aus dem Zinkoxyd entspringenden Wärme zu machende Berichtigung ist, bezogen auf die gelöste Metallmenge, $2^{\circ},5$. Er sagt uns also, dass $4^{\circ},6 - 2^{\circ},5 = 2^{\circ},1$ die Wärme aus der Volta'schen Wirkung (the correct voltaic heat) vorstelle. Ich muss indess bemerken, dass die Berichtigung, die er angebracht, im Verhältniss 11 : 16 zu gering ist. Sie ist also 3,63, und es bliebe folglich nur $0^{\circ},97$ für die Wärme aus der Volta'schen Wirkung.

Unter thermo-chemischem Gesichtspunkt erleidet offenbar dieser Versuch eine ganz andere Auslegung. In der That ist es das Zink, welches gelöst wird; und die aus dieser Lösung entspringende Wärme ist 2529, d. h. sie steht zu der vom Verfasser angegebenen Berichtigung im Verhältniss 11 : 25, und dies giebt $5^{\circ},68$. Der Versuch des Hrn. *Joule* giebt nicht einmal Rechenschaft von aller entwickelten Wärme, und das müsste geschehen, da sein Apparat nicht von der Art war, so viel Wärme zu sammeln.

Wesentlich scheint mir, festzustellen, ob der Volta'sche Strom an sich eine Wärmequelle sei. Zu dem Ende ist es nothwendig, alle bei Lösung des Metalls in Säure entstehende Wärme in Rechnung zu nehmen. Diese Menge ist unabhängig von der Natur des Gefässes, in [**604**] welchem die Auflösung geschieht; ich habe durchaus dieselbe Zahl erhalten, ich mochte ein Glasgefäss oder einen Kupfer-Apparat anwenden.

Fortsetzung. Bull. phys. math. 1, 148—159. Pogg. Ann. **57**, 569—584. 1842.

[**569**] 138) In der Sitzung der Londoner Chemical Society, welche am 18. Januar 1842 gehalten wurde, las Hr. *Graham* einen Aufsatz, welcher mit folgenden Worten anfängt: »Der Prof. *Hess* und der Dr. *Andrews* haben beide ihre Untersuchungen über die Menge der bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärme dazu benutzt, um die Richtigkeit einer von mir früher publicirten Theorie über die Constitution der sauren Salze und der Doppelsalze zu prüfen. Es ist merkwürdig, dass beide zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangen.« —

In der That glaubte ich durch einige früher (§ 73) angeführte Versuche die Unrichtigkeit von *Graham*'s Theorie bewiesen zu haben; da Hr. *Andrews* aber zu ganz entgegengesetzten Schlüssen gelangt war, so nimmt Hr. *Graham* die Sache wieder auf, wiederholt einige Versuche, ergänzt sie durch neue, und entscheidet sich endlich zu Gunsten dessen, der seine Ansichten unterstützt.

Viele Leser, welche meine Versuche nicht mit ganzer Aufmerksamkeit verfolgt haben werden, möchten vielleicht glauben, dass es sich um eine sehr specielle Sache handele, welche kein allgemeines Interesse darbiete: es liegt mir daran, wo möglich ihnen eine andere Ansicht beizubringen.

139) Seitdem die Untersuchungen über die [**570**] bestimmten Proportionen in den Verbindungen einen so einfachen Ausdruck in der atomistischen Theorie gefunden hatten, entdeckte man, zuerst im Mineralreich, manche Analogien in den Zusammensetzungen, welche durch allgemeine chemische Formeln dargestellt wurden, und so einzelne bestimmte (typische) Zusammensetzungen darboten. Die Entdeckung der Isomorphie zeigte, dass die Mehrzahl der Elemente solcher Verbindungen durch andere ersetzt werden konnten, ohne den wesentlichen Charakter (den man jetzt Typus nennt) zu zerstören. — Diese Abstraction musste nothwendigerweise einen wesentlichen Einfluss auf die Entwickelung der Wissenschaft ausüben. Darauf gestützt, konnte man nachweisen, dass zwei Verbindungen, obgleich aus zum Theil verschiedenen Elementen zusammengesetzt, doch eine analoge Zusammensetzung und eine gleiche Constitution besassen. — Wie war aber diese Constitution beschaffen? das ist eine Frage, welche dieses Princip nicht zu beantworten vermochte.

140) So lange also das Princip nur auf das Studium der Mineralkörper angewandt wurde, blieben die Fälle der Substitution eines Elementes durch ein anderes nur sehr beschränkt, denn hier dominirt eigentlich der äussere Charakter. Als aber die schönen Forschungen von *Dumas* dem Gesetz der Substitutionen die ganze Ausdehnung verliehen, welche mit der Beweglichkeit der Elemente einer organischen Substanz verträglich sind, da wurde die Idee des Typus gleichsam der Ausdruck der Gemeinschaft gewisser Fundamental-Reactionen, diente seitdem als eines der schönsten Mittel zur Orientirung, und erlaubte, die Analogie der Constitution auf allen Abwegen dieses grossen Labyrinthes zu verfolgen. Dessungeachtet wurde dadurch der Charakter des Princips nicht geändert; seine Wirksamkeit dehnte sich aus, aber änderte ihre Natur nicht, und am Ende sagt es uns immer nur: »die und die Substanzen sind analog zusammengesetzt«, aber es kann uns nicht sagen, wie ihre Constitution [**571**] eigentlich beschaffen ist. So ist z. B. die Frage, ob ein Salz, wie das schwefelsaure Kali, aus einem Oxyd und einer Säure zusammengesetzt sei, wie *Lavoisier* es glaubte, oder aus einem Metall und einem zusammengesetzten Salzbildner, wie

Davy es vermuthete, nicht um einen Schritt vorwärts gerückt. — Hier stiess die Wissenschaft auf eine Schranke, welche sie nicht zu überschreiten vermochte, obgleich es ohne Zweifel ist, dass, wenn die Frage erst für einen einzigen Fall gelöst wäre, sie es auch für viele andere sein würde, die alle wohlbezeichnet dastehen.

141) Aehnliche Betrachtungen waren es, die mich auf den Gedanken brachten, dass man, um diese Schranke zu überschreiten, zu anderen Mitteln seine Zuflucht nehmen müsse, als die gewöhnlich gebrauchten. Ich sah bald ein, dass es unter den Erscheinungen, welche jede chemische Verbindung begleiten, es eine wesentliche giebt, welche nicht hinreichend studirt war; ich meine die Wärme-Entwickelung. Mehr als ein Mal hatte ich mich mit diesem Gegenstande befasst, wie eine Abhandlung, welche ich im Jahre 1831 vorgelesen habe, es bezeugen kann. Aber erst 1839 war es, dass ein länger fortgesetztes Nachdenken mich ahnen liess, dass die Fälle, wo die Erscheinungen minder auffallend sind, die lehrreichsten sein können. Nach einigem Tappen blieb ich bei dem Studium der Wärmequantitäten, welche die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser entwickeln. Da sah ich ohne Zweifel, dass das Atom, welches am festesten gehalten wird, auch die meiste Wärme entwickelt, und ich wurde in der Meinung bestärkt, dass die Menge der entwickelten Wärme zum Maasse der Verwandtschaft würde dienen können.

142) Schon lange vor mir hatte man bemerkt, dass die Verbindung solcher Stoffe, welche mit den stärksten Verwandtschaften begabt sind, auch von den auffallendsten Erscheinungen begleitet wird; diese allgemeine Bemerkung [**572**] gründete sich aber nicht auf genaue Versuche und Messungen; man hatte sie nicht verfolgt. — Zwar bin ich vollkommen überzeugt, dass, wenn *Lavoisier* länger gelebt hätte, man diesen Weg nimmer verlassen hätte; aber das Schicksal hatte darüber anders entschieden, und als manche Jahre später *Dulong* die Frage über die Menge der entwickelten Wärme wieder vornahm, wurde er der Wissenschaft entrissen, ehe er die Geheimnisse veröffentlichen konnte, welche er der Natur abgelauscht haben mochte.

143) Im Verfolge meiner Untersuchungen stellte ich fest, dass, auf welchem Wege eine Verbindung auch zu Stande komme, die Menge der bei ihrer Bildung entwickelten Wärme immer constant sei, es möge die Verbindung auf directem oder indirectem Wege, auf ein Mal oder in verschiedenen Zeiträumen zu

Stande kommen. — Dieser Grundsatz ist so einleuchtend, dass, wenn ich ihn nicht für schon hinreichend hielte, ich keinen Anstand nehmen würde, ihn als Axiom aufzustellen. — Ungeachtet dieser Evidenz kann man dies Gesetz nicht zu viel wiederholen, denn, wie ich mehr als ein Mal zu zeigen Gelegenheit haben werde, sind die meisten Fehler, die man bei der Beurtheilung der entwickelten Wärmemenge begeht, in der Nichtbeachtung dieses Gesetzes begründet.

144) Unter den Verbindungen, deren Bildung ich verfolgte, begegnete ich vorläufig einer, welche eine deutlich gestellte Frage über die Constitution eines Salzes darbot. Es ist das saure schwefelsaure Kali. Zwei Hypothesen existiren über seine Constitution. *Berzelius*, und mit ihm ein grosser Theil der jetzt lebenden Generation, betrachtet das saure schwefelsaure Kali als ein wahres Doppelsalz $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. *Graham* hingegen sieht dies Salz als $\dot{H}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S})$ an. Diese Hypothese ist neuerer, und scheint den Vortheil zu haben, den Gang der Bildung des Salzes vorzustellen. Betrachtungen über die [573] Quantitäten von Wärme, welche bei der Bildung dieses Salzes entwickelt werden, schienen mir aber die Unrichtigkeit beider Hypothesen zu beweisen, und ich glaubte, dass die Elemente auf eine andere Weise geordnet seien. — Dieses ist es nun, was *Graham* bestreitet, und dabei stützt er sich nicht nur auf die früheren Gründe, sondern beruft sich auch auf die Wärme-Entwickelung. Er nimmt also die Discussion auf denselben Grundlagen an, nur gelangt er zu einem verschiedenen Endschluss. Es kommt also darauf an zu untersuchen, ob die Wärme-Entwickelung mit beiden Meinungen gleich verträglich sei, oder ob einer von beiden Theilen sich nicht etwa auf falsche Thatsachen oder falsche Schlüsse stütze. Man sieht leicht ein, dass es der Wissenschaft nicht sowohl darum zu thun sein kann, ob Hr. *Graham* oder ich Recht habe, wohl aber darum, ob die Gründe, welche man aus den Phänomenen der Wärme hernehmen könnte, ein kräftigeres Mittel darbieten, um die Natur auszuforschen, als die, welche der Chemie bis jetzt zu Gebote standen. Es ist daher nothwendig, die Frage in ihrem Zusammenhange zu überblicken.

145) Man wusste seit lange, dass Salze, welche Krystallwasser enthalten, vermögend sind, sei es bei der gewöhnlichen, sei es bei wenig erhöhter Temperatur, zu verwittern. Einige dieser Salze verlieren nicht alles Wasser, sondern behalten

häufig ein Atom mit so viel Kraft, dass es nur durch gelindes Glühen ausgetrieben werden kann. Dies findet zum Beispiel bei der schwefelsauren Bittererde statt. Hr. *Graham* bereicherte unsere Kenntnisse durch eine neue Thatsache. Er zeigte, dass, wenn man zur Auflösung dieses Salzes neutrales schwefelsaures Kali zufügt, dieses dann gerade dasjenige Atom Wasser ersetzt, welches mit der grösseren Kraft zurückgehalten wird:

$$\dot{Mg}\dddot{S}(\dot{H}) + 6\dot{H}$$
$$\dot{Mg}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}) + 6\dot{H}.$$

[**574**] Um dieses Atom Wasser näher zu bezeichnen, benennt es *Graham* salinisches Wasser, und um dessen Rolle besser zu bezeichnen, sagt er uns, dass dies Wasser eine Vorkehrung der Natur sei, um die Bildung der Doppelsalze zu vermitteln. Er findet, dass das Atom salinischen Wassers und das schwefelsaure Kali in der Construction beider oben angeführten Salze äquivalent sind. Jetzt zieht er daraus den Schluss, »dass man also vernünftiger Weise erwarten dürfe, das salinische Wasser durch schwefelsaures Kali ohne Wärme-Entwicklung ersetzt zu sehen.« Dieser Schluss scheint mir das Vorausgesetzte nicht zu beweisen und einen Doppelsinn zu enthalten, der in dem Worte äquivalent liegt. In der That kann ein Stoff den andern verdrängen und sein Aequivalent in Beziehung auf die Stelle sein, d. h. im Sinne der mechanischen Construction; aber immer wird man vermuthen, dass ein Stoff, der den andern verdrängt, mächtiger ist als der verdrängte. Es wird also in einer andern Beziehung, d. h. im Sinne der Kraft, die ihn in der Verbindung erhält, wenig wahrscheinlich, dass beide äquivalent sein sollten. So z. B. nehmen in folgenden schwefelsauren Salzen, laut der gewöhnlich angenommenen Meinungen $\dot{Ag}\dddot{S}$; $\dot{K}\dddot{S}$; $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$; $\dot{Mg}\dddot{S}\dot{H} + 6\dot{H}$ alle Basen dieselbe Stelle ein; sind wir aber deshalb berechtigt anzunehmen, dass sie sich ohne Wärme-Entwicklung ersetzen können? Und sind wir nicht vielmehr genöthigt die Erfahrung zu befragen?

146) Von diesem wenigstens gewagten Schlusse geht *Graham* zu einer neuen Voraussetzung über; er glaubt, dass das Bihydrat der Schwefelsäure und das saure schwefelsaure Kali analog zusammengesetzt sind:

$$\dot{H}\dddot{S}(\dot{H})$$
$$\dot{H}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}).$$

Nichts sagt uns aber, dass diese Analogie wirklich existire. Ich möchte gerne wissen, warum das schwefelsaure [**575**] Kali nicht eben so gut das erste oder basische Atom Wasser besitzen sollte als das zweite? — Wenn man die Zeichen in einer gewissen Ordnung schreibt, giebt es allerdings eine gewisse Analogie, aber nichts sagt uns, dass diese Versetzungen, die nichts auf dem Papier zu machen hindert, auch wirklich in der Natur stattfinden.

Hier hilft sich Hr. *Graham* mit einer neuen Voraussetzung; er glaubt, dass folgende zwei Salze analog zusammengesetzt sind:

$$\dot{Mg}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S})$$
$$\dot{\bar{H}}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}).$$

Hr. *Graham* sieht darin zwei Doppelsalze. Diese Voraussetzung ist aber ganz willkürlich und beruht blos auf der Anordnung der Formeln. Er schliesst also auf folgende Weise: Da in den Fällen, wo zwei Neutralsalze zu einem Doppelsalze zusammentreten, keine Wärme-Entwicklung stattfindet, so ist es natürlich anzunehmen, dass auch keine Wärme-Entwicklung bei der Bildung des sauren schwefelsauren Kalis statt hat, weil das auch ein Doppelsalz ist. — Man sieht also gleich ein, wie weit man mit solchen Schlüssen kommen kann; was ich aber mit voller Ueberzeugung aussprechen muss, ist: dass ich nicht die Absicht habe, daraus Hrn. *Graham* speciell einen Vorwurf zu machen; leider ruhen in der Chemie manche Theorien auf keinen besseren Grundlagen. Aber ein gewagter Schluss könnte dennoch von der Erfahrung gerechtfertigt werden, und ist man nicht berechtigt, ihn dann als Wirkung einer glücklichen Voraussetzung zu betrachten? Hr. *Graham* sieht als durch die Erfahrung bewiesen an, dass die Verbindung zweier Salze zu einem Doppelsalze von keiner Wärme-Entwicklung begleitet sei. Dies kann ich nicht bestreiten, da mich keine eigene Erfahrung dazu berechtigt. Nun findet aber Dr. *Andrews*, dass die Verwandlung eines Neutralsalzes in ein saures Salz ebenfalls von keiner Wärme-Entwicklung begleitet sei. Dies wäre allerdings eine glänzende [**576**] Bestätigung der *Graham*'schen Theorie! Er ermangelt daher auch nicht den Versuch zu wiederholen, und findet ihn richtig, was im vollkommenen Widerspruche mit meinen Erfahrungen steht.

147) *Graham* wirft mir noch vor den directen Versuch vernachlässigt zu haben und lässt mich sagen, dass, wenn man das

schwefelsaure Kali mit $\dot{H}\dddot{S}(\dot{H})$ mischt, zwar eine Wärme-Entwicklung stattfindet, dass ich aber zugebe, dass das Resultat illusorisch sein könne, weil nur ein Theil der Säure in ein saures Salz verwandelt werde, während der übrigbleibende Theil durch das in Freiheit gesetzte Wasser verdünnt werde und dadurch eine Wärme-Entwicklung stattfinde. Dazu muss ich bemerken, dass ich den eben erwähnten Zweifel nicht so ausgesprochen habe, wovon sich Hr. *Graham* überzeugen kann, wenn er den 74. Paragraph wieder nachlesen will. Er wird sehen, dass ich mich beeilte, durch einen directen Versuch einem etwaigen Einwurfe des Lesers zu begegnen. Uebrigens bin ich vollkommen überzeugt, dass diese kleine Ungenauigkeit der Citation durchaus nicht absichtlich ist. Was mir aber wichtiger scheint, ist: dass ich im § 75 einen, wenn gleich auch indirecten Versuch anführe, der mich zu einem bestimmten Schlusse veranlasst, und dass Hr. *Graham* davon keine Notiz genommen hat. Die Art und Weise, wie ich damals operirte, erlaubte mir nicht den directen Versuch zu machen; ich ging also von dem Princip aus, dass die Menge der entwickelten Wärme constant sei. Ich nahm fertiges saures schwefelsaures Kali und zersetzte es durch flüssiges Ammoniak. Wenn das zweite Atom Schwefelsäure bei seiner Verbindung mit dem schwefelsauren Kali keine Wärme entwickelt hätte, so sieht man leicht ein, dass seine Sättigung mit Ammoniak eben so viel Wärme entwickeln müsste, wie bei der Sättigung von Ammoniak mit freier Säure; traf dies nicht ein, so musste der Unterschied das Maass der Wärme abgeben, welche bei [**577**] der Bildung des sauren Salzes verausgabt worden war. Die Zahl, welche der Versuch lieferte, war 406. Dieselbe ammoniakalische Flüssigkeit durch ganz verdünnte Schwefelsäure gesättigt, lieferte dieselbe Zahl. Das unmittelbare Resultat des Versuchs war also, dass die Wärmemenge, welche dabei entwickelt wurde, ganz die nämliche war, man mochte das Ammoniak durch verdünnte Säure oder durch saures schwefelsaures Kali sättigen. Der Schluss, den ich daraus zog, war nun, dass die Schwefelsäure ebenfalls dieselbe Menge Wärme vorher verloren hatte, sei es, dass man sie gänzlich mit Wasser verdünnte oder in das saure Salz verwandelte. Man sieht also, dass der Versuch einfach war, und der daraus gezogene Schluss eine nothwendige Folge davon. Das Endresultat konnte also höchstens nur unbedeutend von der Wahrheit abweichen. Die einzige Fehlerquelle lag in dem festen Zustande des sauren Salzes, so dass das zweite Atom

Schwefelsäure flüssig werden musste, indem es sich in schwefelsaures Ammoniak verwandelte. Dem zufolge musste eine kleine Menge Wärme verschluckt werden, und die Zahl 406 musste etwas zu klein sein, während ihr Complement dadurch zu gross wurde. Aber in jedem Fall konnte die dadurch veranlasste Abweichung nur unbedeutend sein, da die Auflösungswärme im Vergleich zu der chemisch entwickelten Wärme auch nur unbedeutend ist.

148) Hr. *Graham* geht nun zum directen Versuche über, und verwendet dazu das schwefelsaure Ammoniak. Die Wahl ist glücklich, denn die grosse Auflöslichkeit des Salzes erlaubt den Versuch mit Auflösungen zu machen, wodurch er eine grössere Einfachheit erlangt. Zu einer concentrirten Auflösung dieses Salzes setzt er verdünnte Schwefelsäure (von 1,25 spec. Gew.) und findet Erniedrigung der Temperatur, statt einer Erhöhung. Diese Erniedrigung der Temperatur zu erklären bemerkt der Verfasser, dass die verdünnte Schwefelsäure eigentlich [**578**] ein Salz mit viel chemisch gebundenem Wasser sei, und dass, da das neugebildete saure schwefelsaure Ammoniak ein wasserfreies Salz sei, so müsse also das Wasser der Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden und dabei die früher entwickelte Wärme wieder aufnehmen. »Es scheint also«, sagt *Graham*, »dass, wenn man unbedeutende Correctionen, die sich auf die specifische Wärme beziehen, vernachlässigt, man als hinreichend bewiesen ansehen kann, dass die Bildung der doppeltschwefelsauren Salze*) von keiner Wärme-Entwicklung begleitet wird, und dass diese Verbindungen sich durch einfache Vermischung der Elemente bilden. Folglich sind schwefelsaures Kali und Wasser Aequivalente in der Constitution dieser Salze, oder gleichwärmig (equicalorous), wenn es erlaubt ist einen Ausdruck zu schaffen, um diese Relation anzudeuten«.

149) Wie man sieht, schreibt Hr. *Graham* dem schwefelsauren Kali und dem schwefelsauren Ammoniak gleiche Wirkungen zu, da er in seinen Schlüssen von dem einen zum andern übergeht. Das, glaube ich, ist vollkommen Recht; doch muss ich dabei fragen, wie Hr. *Graham* es übersehen konnte, dass diese Gleichheit der Wirkung beider Salze mit seiner Theorie ganz unverträglich ist? Sind nämlich, wie er früher anführte, folgende zwei Zusammensetzungen analog $\dot{H}\dddot{S}(\dot{H})$ und $\dot{H}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S})$,

---

*) Hier gebraucht Hr. *Graham* den Ausdruck Doppelsalz als gleichbedeutend mit saurem Salze.

so können folgende zwei es nicht mehr sein: $\dot{H}\ddot{S}(\dot{H})$ und $\ddot{S}(\dot{A}m\ddot{S})$. Nach *Graham's* Theorie ersetzt das schwefelsaure Alkali nur das salinische Wasser, in diesem Falle aber ersetzt es nicht nur das salinische, sondern auch das basische Wasser. Dies allein musste schon hinreichen, um ihn über die falsche Richtung, die er eingeschlagen hatte, aufzuklären. Durch seine vorgefasste Theorie irre geleitet, begeht er darin den grössten Fehler, [**579**] dass er seinen Versuch für einen directen hält, da er doch in der That genau so indirect ist wie der meinige. Warum handelt sich denn eigentlich? Zu wissen: ob in der Formel $\dot{H}\ddot{S}(\dot{H})$ das letzte Atom Wasser durch $(\dot{K}\ddot{S})$ ersetzt werden könne, ohne Wärme-Entwicklung. Der directe Versuch verlangt also, dass man die Auflösung des schwefelsauren Salzes mit $\dot{H}\ddot{S}(\dot{H})$ versetze. Wenn in diesem Falle $(\dot{K}\ddot{S})$ und $(\dot{H})$ gleichwärmig sind, so ist es augenscheinlich, dass der eine von beiden bei seiner Verbindung genau so viel Wärme entwickeln muss, so viel der andere bei seinem Freiwerden absorbirt. Führt man den Versuch in dieser Weise aus, so bekommt man eine starke Wärme-Entwicklung.

150) Wenn wir $\dot{H}\ddot{S}(\dot{K}\ddot{S}) = \dot{H}\ddot{S}(\dot{H})$ schreiben (indem wir das Gleichheitszeichen nur auf die Wärme beziehen), so ist es augenscheinlich nach dem von *Graham* selbst angeführten Grunde, dass, wenn man zu dem Versuche $\dot{H}\ddot{S}(\dot{H}^2)$ braucht, man eine Erniedrigung der Temperatur erhalten muss, und um so mehr noch, wenn man das Ammoniaksalz dazu verbraucht, da es ein wasserfreies Product liefern soll. Der Versuch giebt aber eine Temperaturerhöhung, obgleich weniger stark als im vorhergehenden Falle. Es ist einleuchtend, dass, wenn man immer schwächere Säuren anwendet, man in demselben Verhältniss geringere Wärme-Entwicklung erhalten wird. Zugleich sieht man ein, dass, sobald man die Säure $\dot{H}\ddot{S}(\dot{H})$ verlässt, der Versuch auch aufhört ein directer zu sein, indem man die ganze Menge der bei der Verdünnung entwickelten Wärme in Rechnung bringen muss. Mit einem Worte, man muss auf das Princip der Beständigkeit der Summe Rücksicht nehmen.

Es ist unmöglich anzugeben, was die von *Graham* beobachtete Temperatur-Erniedrigung eigentlich besagt, indem er die nöthigen Data zur Berechnung seines Versuches [**580**] nicht mittheilt. Folgendes scheint wenigstens gewiss, dass das bei der Bildung des sauren schwefelsauren Salzes frei gewordene

Wasser eben so viel Wärme verschlucken musste, als es bei seiner Verbindung mit Schwefelsäure entwickelt hätte. Hätte nun *Graham*, der damit einverstanden ist, den Betrag dieser Wärmeverschluckung berechnet, so hätte er gesehen, wie bedeutend sie die von ihm beobachtete Temperatur-Erniedrigung übertroffen hätte; er hätte dann bemerkt, dass bei seinem Versuche in der That eine Wärme-Entwicklung statt haben musste, und dass also das Thermometer uns den *Unterschied* zwischen Wärme-Verschluckung und Wärme-Entwicklung anzeigt. Dieser Unterschied wird bald +, bald — sein, je nach der Stärke der angewandten Säure, und nur eins bleibt dabei beständig: die *Summe der Wärme*.

151) Folgende Versuche bekräftigen das Gesagte. Es wurden vorläufig Säuren von verschiedener Verdünnung bereitet, $\dot{H}\ddot{S}$; $\dot{H}^3\ddot{S}$; $\dot{H}^6\ddot{S}$; $\dot{H}^{12}\ddot{S}$. Dann wurde versucht, wie viel eine jede von ihnen erst mit Wasser, dann mit einer Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak Wärme entwickelte. Die Menge Wasser, welche gebraucht wurde, um die Säure $\dot{H}^2\ddot{S}$ zu verdünnen, war 5 Liter. Bei jedem Versuch mit einer schwächeren Säure zog man von den 5 Litern so viel Wasser ab, als die Säure davon mehr enthielt als $\dot{H}^2\ddot{S}$. Auf diese Weise behielt die aus dem Versuche hervorgehende Flüssigkeit immer dieselbe Dichtigkeit und dieselbe specifische Wärme, auch immer dieselbe Menge wasserfreier Säure. Bei den Versuchen, wo die Säure mit dem schwefelsauren Ammoniak vermengt wurde, verfuhr ich auf die nämliche Weise; die Menge der Säure war immer dieselbe, und genau hinreichend, um mit dem schwefelsauren Ammoniak ein saures Salz zu bilden. Das verwendete schwefelsaure Salz war wasserfrei $NH^4O\ddot{S}$; seine Menge betrug [**581**] in jedem Versuche 203 g. Die Wärmecapacität der entstandenen Lösung wurde durch einen directen Versuch bestimmt.

152) Da ich hier nur die Absicht habe von der Constitution der sauren schwefelsauren Salze zu sprechen, so führe ich hier blos an, dass in nachfolgender Tabelle die Menge der entwickelten Wärme auf ($\ddot{S} = 1$) bezogen ist. Und ich muss bemerken, dass ich die weiteren Folgerungen aus diesem Versuche mir zum nächsten Male vorbehalte.

Zusammensetzung der Säure.	Temperaturerhöhung		Quantität der entwickelten Wärme	
	im $\dot{H}$.	in der Salzauflösung $\dot{A}m\ddot{S}$.	in Wasser.	in der Salzauflösung $\dot{A}m\ddot{S}$.
$\dot{H}^2\ddot{S}$	5,94	5,31	132,85	117
$\dot{H}^3\ddot{S}$	4,12	3,43	92,18	75,63
$\dot{H}^6\ddot{S}$	2,24	1,36	48,7	30
$\dot{H}^{12}\ddot{S}$	0,88	0	19,6	0

Man sieht in der dritten Columme, dass, wenn die Auflösung des neutralen Salzes mit der Säure $\dot{H}^2\ddot{S}$ gemengt wird, sich viel Wärme entwickelt, dass, je schwächer die Säure ist, je mehr die Wärme-Entwicklung abnimmt. Endlich wenn die Säure $\dot{H}^{12}\ddot{S}$ ist, findet keine merkbare Temperaturveränderung statt. Ueber diese Grenze hinaus wird die Veränderung negativ. Man sieht überdies, dass die Säure etwas weniger Wärme mit der Salzauflösung als mit dem Wasser entwickelt. Diese Versuche beweisen also, dass die Bildung des sauren schwefelsauren Salzes mit Wärme-Entwicklung verbunden ist.

153) Genau derselbe Versuch, mit der Säure $\dot{H}^2\ddot{S}$ und einer Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgeführt, giebt eine Temperatur-Erhöhung von 5,25, und als Summe [**582**] der entwickelten Wärme 112,8 also im Ganzen 20 weniger als mit Wasser. Daraus folgt wieder, dass die bei der Bildung des sauren schwefelsauren Kalis entwickelte Wärme $\dot{K}\ddot{S}$490$\ddot{S}$ ist. (Vide § 75.)

154) Endlich was die Versuche des Hrn. *Andrews* betrifft, auf die sich Hr. *Graham* bezieht, so sind sie alle mit vollkommen verdünnten Säuren angestellt; daraus folgt aber, dass sie alle indirect sind, und dass, indem Herr *Andrews* sich an das unmittelbare Resultat des Versuches hielt, er genau denselben Fehler beging, den *Graham* später wiederholte. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak oder Kali mit ganz verdünnter Schwefelsäure vermischt, so entsteht, wie aus *Graham's* und meinen Versuchen folgt, eine Temperaturerniedrigung; diese hat aber *Andrews* ganz übersehen, woraus man mit Wahrscheinlichkeit folgern kann, dass seine Versuche nicht hinreichend genau sind.

155) Schon früher habe ich Gelegenheit gehabt, die Bemerkung auszusprechen, dass man sich bemühen müsse, die

Versuche so einzurichten, dass die Correctionen, die man an dem unmittelbaren Resultat des Versuches vorzunehmen habe, möglichst wenig betragen. So bemerkte ich bald bei Anstellung gegenwärtiger Versuche, dass der Wärmeverlust zu bedeutend war, so dass, wenn der Versuch bei verschiedenen Anfangs-Temperaturen vorgenommen wurde, die Resultate unter sich nicht hinreichend übereinstimmten. Je mehr aber die Masse vermehrt wurde, je beständiger wurden die Resultate. — So fand sich auch, dass es wesentlich sei, ein sehr empfindliches Thermometer zu gebrauchen; ich verfertigte also eins, was nur einen geringen Theil der thermometrischen Skale umfasste und woran jeder Theilstrich 0,02 von einem Grade *Celsius* angab. Das cylindrische Reservoir des Thermometers nahm $^9/_{10}$ der ganzen Höhe der Flüssigkeit ein; da die Masse bedeutend war (für das saure schwefelsaure Ammoniak betrug sie 5555 g), [**583**] so konnte das Maximum mit Bequemlichkeit beobachtet werden.[18])

156) In den Versuchen des Hrn. *Andrews* beträgt die ganze Masse nur 30 g. Der eingesenkte Theil seines Thermometers entsprach 0,4 g Wasser, was zur Masse sich verhält wie 1 : 75. Der eingetauchte Theil meines Thermometers entsprach 4 g Wasser, was sich zur ganzen Masse verhält wie 1 : 1375. Damit das Thermometer, dessen ich mich bediente, zu der Masse der Flüssigkeit sich eben so verhielte wie in den Versuchen des Herrn *Andrews*, müsste es 74 g Wasser entsprechen. Nimmt man in einem solchen Thermometer das Gewicht des Glases zum Gewicht des Quecksilbers wie 1 : 10, so hat man, wenn man die specifische Wärme des Glases $c = 0{,}19$, die des Quecksilbers $c' = 0{,}033$ setzt, $74 = x\,(c + 10\,c')$, woraus denn $x = 142{,}3$ und das Gewicht des eingetauchten Theils des Thermometers 1565,3 g. Rechnet man zu diesem ungeheuren Gewichte noch eine mässige Empfindlichkeit, so glaube ich nicht zu viel zu sagen, wenn ich behaupte, dass das von *Andrews* gebrauchte Thermometer eine viel grössere Masse von Flüssigkeit voraussetzte, um zuverlässige Resultate zu liefern. Die von Hrn. *Andrews* angebrachten Correctionen betragen ungefähr $^1/_6$ der ganzen Wärme, obgleich dabei noch die specifischen Wärmen ganz vernachlässigt sind, wodurch eine neue, wenn auch unrichtig vertheilte additive Correction angebracht wird. Nur daraus ist es erklärlich, dass Hr. *Andrews* seinen Versuchen selbst so wenig Zutrauen schenkt, dass er Schlüsse aus ihnen zieht, denen die Versuche durchaus widersprechen. Er glaubt

z. B., dass die entwickelte Wärme von den Basen herrühre, nicht aber von den Säuren; denn es scheint ihm, dass ein und dieselbe Base mit allen Säuren dieselbe Wärmemenge entwickelt. Um diesen Schluss dem Leser glaublich zu machen, setzt er vorerst alle Zahlen, welche die Schwefelsäure liefert, bei [**584**] Seite, dann nimmt er das Mittel von allen übrigen, und zeigt dann, um wie viel die von jeder Säure entwickelte Wärme sich von der Mittelzahl entfernt. Er glaubt, dass diese Abweichungen noch in den Grenzen der Versuchsfehler liegen. Dessen ungeachtet berechtigt ihn nichts dazu das Mittel aus verschiedenartigen Versuchen zu ziehen, und Hr. *Andrews* hätte wenigstens bemerken müssen, dass die Abweichungen bei gewissen Säuren immer +, bei anderen dagegen — waren, und das mit allen Basen, was also auf keinen Fall zufällig sein konnte. Endlich muss ich bemerken, dass am Ende der Abhandlung, welche Hr. *Andrews* in *Poggendorff*'s Annalen eingerückt hat*), er sich auf die von mir erhaltenen Resultate bezieht; er berechnet einige seiner Versuche auf die Weise, wie ich die meinigen berechnet habe, und findet, dass sie auf eine erfreuliche Weise übereinstimmen. Nun zeigen aber meine Versuche, die er selbst anführt, auf das Bestimmteste, dass ein und dieselbe Base mit verschiedenen Säuren verschiedene Wärmemengen entwickelt. Man kann daher mit Recht erstaunen, dass der Anblick der so berechneten Versuche bei Hrn. *Andrews* keine Zweifel über die von ihm gezogenen Schlüsse erweckte.

157) Zum Schluss brauche ich nur zu erwähnen, dass *Andrews*' zweites Gesetz über die Bildung der sauren Salze falsch ist, wie ich es oben bewiesen zu haben glaube.

---

*) Bd. LIV. S. 208.

III.

Ueber die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen

von

H. Hess.

(Aus einem Briefe des Verf. an Hrn. *Arago*. — Compt. rend. T. X p. 761.)
Poggend. Ann. **52**, 114. 1841.[19])

[**114**] Wenn man das Gesetz der vielfachen Verhältnisse auf *Dulong*'s Untersuchungen anwendet, so sieht man sogleich, [**115**] dass die durch Verbrennung der Kohle entwickelte Wärme diesem Gesetze folgt, und man findet, dass, bei Bildung von Kohlensäure, die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge sich zu der vom zweiten entwickelten wie 3 : 2 verhält. Ein ähnliches Verhältniss findet man bei den beiden Kupferoxyden. Wenden wir dies auf die Verbrennung der Kohle in Hohöfen an, so finden wir, dass zwei Atome Sauerstoff, zur Erzeugung von Kohlenoxyd verwandt, 6° Wärme entwickeln, während sie, zur Bildung von Kohlensäure angewandt, nur 5° entwickeln würden. Man kann sich fragen, warum nicht das Eisenoxyd, gemengt mit Kohle und an einem Punkt stark erhitzt, die Verbrennung der Kohle zu bewirken fortfahre, und sich dabei zu Eisen reducire? Nehmen wir für die vom Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Eisen entwickelte Wärme ein ähnliches Verhältniss wie für die Kohle an, so finden wir, wenn das Eisenoxyd = $2\dot{F}e + O$ ist, die gesammte, von drei Atomen Sauerstoff entwickelte Wärme = 8°, während diese drei Atome, zur Bildung des Oxyduls verwandt, 9° Wärme entwickelt haben würden. Sie enthalten also nicht mehr als $^1/_9$ der disponiblen Wärme, und dies scheint unzureichend, das Gemenge in der

erforderlichen Temperatur zu erhalten. Das Resultat ist hier nicht sehr hervorstechend, da die Zahl der Sauerstoffatome sehr beschränkt ist. Allein betrachten wir das Schiesspulver oder ein Gemenge von Salpeter und Kohle. Warum verbrennt es so leicht? Wir werden für die Salpetersäure eine analoge Reihe wie die obige annehmen. Es sei die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge 16°, die vom zweiten 8°, die vom dritten 4°, vom vierten 2°, vom fünften 1°. Die Summe der entwickelten Wärme würde also 31° sein, während die gesammte Wärme 5×16 oder 80° wäre. Die Verbindung enthält also noch $^5/_8$ der Wärme disponibel, [116] die uns, ziehen wir noch die dem Ueberschuss der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff über die des Stickstoffs entsprechende Wärme in Betracht, hinreichend die bei der Verbindung des Gemenges entwickelte Wärme erklärt. Ein Fall, der, sicher zu lösen, sich häufig darbietet, ist der, zu wissen, ob eine dreiatomige Verbindung, z. B. $\dot{Mn}$, sei $R + 2O$ oder $RO + O$. Bei allen chemischen Verbindungen vernachlässigt man gewöhnlich, auf die verbrauchten Wärmemengen Rücksicht zu nehmen. Wir glauben z. B. die Darstellung des Sauerstoffs durch die Gleichung:

$$\dot{Mn} + \dot{H}\dddot{S} = \dot{Mn}\dddot{S} + O + \dot{H}$$

genügend erklärt zu haben. Wären diese Formeln die richtige Auslegung des Phänomens, so würde die zur Bewirkung der Zersetzung erforderliche Wärme constant sein vom Anfange bis zu Ende der Operation; dem ist aber nicht so. Man braucht nur den Versuch mit einer Weingeistlampe anzustellen, die eine gute Regulirung der Wärme gestattet, und man wird finden, dass die Operation in zwei sehr deutlich verschiedene Perioden zerfällt. Man erhält zunächst

$$2\dot{Mn} + 3\dot{H}\dddot{S} = \dddot{Mn}\dddot{S}^3 + \dot{H} + O + 2\dot{H},$$

d. h. es entwickelt sich nur ein Viertel vom Sauerstoff des Hyperoxyds ($\dot{Mn}$). Verstärkt man nun die Hitze bedeutend, so erhält man noch genau dieselbe Sauerstoffmenge wie zuerst, plus wasserhaltige Schwefelsäure, und man hat zuletzt: $\dddot{Mn}\dddot{S}^3 + \dot{H} = 2\dot{Mn}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + O$.

Das zweite, oben aufgestellte Gesetz führt uns zu nicht minder interessanten Resultaten. Hr. *Ure* hat im Athenaeum, 1839, Nr. 620, die Untersuchungen über die von mehreren Steinkohlen entwickelten Wärmemengen [117] bekannt gemacht.

Aus diesen Versuchen zieht er den Schluss, dass die bisher gewöhnlich angewandte Methode, den Nutzeffect eines Brennmaterials durch die zu seiner Verbrennung erforderliche Sauerstoffmenge zu messen, verworfen werden muss. *Ure* findet, dass eine Steinkohle desto weniger Wärme giebt, je mehr Wasserstoff sie enthält, und dies schreibt er der Bildung von Dämpfen zu, die einen Theil der Wärme absorbiren. Ich schätze diesen Versuch desto mehr, als der Verfasser, welcher die Ursache desselben nicht kennt, eine offenbar falsche Erklärung giebt, da, abgesehen von fremden Stoffen, die vollständige Verbrennung nur Gase liefert. Die Sache verhält sich so: Da die Summe der Wärme, die einer gewissen, bei der Verbrennung gebildeten, Menge von Wasser und Kohlensäure entspricht, constant ist, so leuchtet ein, dass, wenn der Wasserstoff zuvor mit Kohlenstoff verbunden war, diese Verbindung nicht ohne Wärme-Entwicklung geschehen konnte. Diese schon eliminirte Wärme kann sich also in der durch die vollständige Verbrennung entwickelten Wärmemenge nicht mehr vorfinden. Daraus folgt die für die Praxis sehr einfache Regel: Ein zusammengesetzter Brennstoff entwickelt immer weniger Wärme, als seine Bestandtheile, einzeln genommen.[20])

Ein Blick auf *Dulong*'s Versuche reicht hin, uns zu überzeugen, dass sie sehr gut dieser Auslegung fähig sind. Wenn wir einst die bei Verbindung mehrerer Elemente entwickelten Wärmemengen besser kennen, wird die bei Verbrennung einer organischen Substanz entbundene Wärme ein wichtiges Element, welches uns zu einer tieferen Kenntniss von deren Constitution führen wird. Ich habe die volle Ueberzeugung, dass wir nicht eher eine genaue Idee von den chemischen Erscheinungen haben werden, als bis wir dahin gelangen, in unseren Formeln die Wärmebeziehungen so anzugeben, wie es mit den wägbaren Atomen der Fall ist; wenigstens verspricht uns die Thermochemie noch verborgene Verwandtschaftsgesetze aufzudecken.

IV.

Methode zur Bestimmung der entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege

von

H. Hess.

Bull. phys.-math. IV, 34—38. — Pogg. **66**, 58—62. 1845.

[**58**] 1) Seit die Frage über die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen durch die ihr von der Pariser Academie geschenkte Aufmerksamkeit ein neues Gewicht erlangt hat, konnte Niemand mehr als ich interessirt sein, das erste Gesetz, welches ich über die vielfachen Wärmeproportionen aufgestellt hatte, auf eine strenge Weise zu bestätigen. Ich unterwarf es zahlreichen Prüfungen, und kam dabei auf eine allgemeine Methode zur Bestimmung der bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege.

2) Gesetzt man habe als Ausgangspunkt eine Substanz, die mehrere Hydrate zu bilden vermag, z. B. Schwefelsäure. Man nehme von jedem dieser Hydrate ein solches Gewicht oder Volum, dass sie alle eine gleiche Menge wasserfreier Säure enthalten. Man bestimmt darauf die Wassermenge, die nöthig ist, um jedes der Hydrate auf einen festen, für alle gleichen, Gehalt zurückzuführen. Nach diesen Vorbereitungen nehme man an, dass die durch das Zeichen + verknüpften Formeln die Quantitäten und die Natur der zu verbindenden Substanzen vorstellen, und dass die Substanzen sich auf gleicher Temperatur befinden. Gesetzt

$\dot{H}\,\dddot{S} + 21\dot{H}$ entwickele Wärme A

$\dot{H}^2\dddot{S} + 20\dot{H}$ - - - B

$\dot{H}^3\dddot{S} + 19\dot{H}$ - - - C

$\dot{H}^6\dddot{S} + 16\dot{H}$ - - - D.

[59] Bezeichnet man nun durch M das Gemenge oder die entstandene Verbindung, durch c die specifische Wärme der Flüssigkeit und durch t die Temperaturzunahme, so haben wir für die Wärmemengen A, B, C:

$$Mct = A$$
$$Mct_1 = B$$
$$Mct_2 = C$$

und da unter den Bedingungen der Anstellung des Versuchs die Werthe M und c constant bleiben, so hat man:

$$A : B : C = t : t_1 : t_2,$$

was darauf zurückkommt, dass die entwickelten Wärmemengen den Temperaturanwüchsen proportional sind.

Um die Werthe von A, B, C (was Wärmemengen sind) zu erhalten, muss man den Werth von c oder die specifische Wärme kennen. Dahin gelangt man folgendermaassen. M besteht in jeder Gleichung aus zwei Grössen, deren eine die Säure und deren andere das Wasser ist; erstere bezeichnen wir mit α, letztere mit β. Für die entwickelte Wärme haben wir, angenommen α und β seien auf derselben Anfangstemperatur:

$$(\alpha + \beta)tc = A.$$

Wiederholt man nun den Versuch bei einer andern Temperatur von β, so addirt oder subtrahirt man nach Belieben eine bestimmte Wärmemenge. Sei $\beta\tau$ diese Menge. Wir haben dann, vorausgesetzt die Säure α sei bei derselben Temperatur wie im vorhergehenden Versuch genommen:

$$(\alpha + \beta)ct' = (\alpha + \beta)ct - \beta\tau;$$

da t und t' die Unterschiede zwischen der Anfangstemperatur der Säure und der Endtemperatur des Gemisches sind, so wird man haben:

$$c = \frac{\beta\tau}{(\alpha + \beta)(t - t')}.$$

Man darf sich nicht begnügen, c blos für den Werth von A zu bestimmen; es muss für jede Gleichung geschehen. Alle diese Werthe müssen übereinstimmen, und somit einen Beweis von der Richtigkeit der erhaltenen [60] Resultate geben, wie sie auch zugleich zur Auffindung der wahrscheinlichen Fehlergrenze dienen.

Uebersetzt man den Ausdruck $(\alpha + \beta)\,tc = A$ in

$$(\dot{H}^6\ddot{S} + 19\dot{H})\,tc = Mtc,$$

so bemerkt man, dass die specifische Wärme der Elemente nicht angegeben ist. Die specifische Wärme des Wassers bedarf dessen nicht, da sie zur Einheit angenommen ist; allein die der Säure werden wir mit c' angeben. Wir sahen so eben, wie man den Werth von c bestimmen konnte; wir werden also voraussetzen, der Ausdruck $(\dot{H}^{12}\ddot{S}.c' + 13\dot{H})\,tc$ sei $= A$ und enthalte nur die Unbekannte c'. Man muss sich wohl hüten, aus dieser algebraischen Gleichung den Werth von c' zu ziehen, denn dies schlösse eine Hypothese ein. (Ein ähnlicher Fehler wurde von *Rudberg* begangen, ohne dass er gerügt worden wäre; *Poggendorff*'s Annalen, Bd. 35, S. 474.) Hier war der Versuch so eingerichtet, dass $M = \dot{H}^{25}\ddot{S}$; richten wir uns aber so ein, dass M zuletzt $\dot{H}^{12}\ddot{S}$ sei, so wird man z. B. haben $(\dot{H}^6\ddot{S}\,c'' + 6\dot{H})\,t'c' = A'$. Man wird also den Werth von c' bestimmen, wie es eben angegeben worden. Man geht hierauf zum Werth von c'' zurück, sofern es mit der Leichtigkeit der Ausführung verträglich ist, und gelangt so mit bekannter Genauigkeit zu der Relation zwischen c, c', c'', d. h. zu der Relation zwischen den specifischen Wärmen einer Säure von verschiedenen Concentrationsgraden.

4) Wenn die von den Formeln der § 2 angegebenen Mengen von Säure und Wasser so gewählt werden, dass man bei zweckmässigem Operiren Multipla der Wärmemengen bekommt, so wird man, wenn man die kleinste Menge a nennt, in Bezug auf jede Säure die folgenden Multipla haben:

$$\dot{H}\,\ddot{S} = 5a$$
$$\dot{H}^2\ddot{S} = 3a$$
$$\dot{H}^3\ddot{S} = 2a$$
$$\dot{H}^6\ddot{S} = a.$$

[**61**] Gesetzt nun, dass man, statt genau die erforderliche Wassermenge zu nehmen, deren mehr oder weniger genommen habe.

Im ersten Fall hat man zu der Grösse a eine gewisse Wärmemenge x hinzuzufügen. Allein nach den Bedingungen des Versuchs bleibt diese Menge nicht dieselbe für alle angegebenen Wässerungsstufen, und man hat $5a + x$, $3a + x$, $2a + x$ und $a + x$, so dass, wenn man die daraus entstehenden Gleichungen zu je

zwei combinirt, die Werthe von a und x daraus herleiten kann. Da man aber immer denselben Werth von x erhalten muss, so dient dies zur Prüfung der Genauigkeit der Versuche. Diese Prüfungsweise ist weniger mühsam als die der specifischen Wärme.

Wie man sieht, ist es unerlässlich so zu arbeiten, dass das definitive Gemisch immer von gleichem Gehalte sei. Sich von dieser Regel entfernen, ist ein grober Fehler, den man nicht durch Rechnung verbessern kann.

Man wird also bemerken: wenn die Wassermenge grösser ist als sie sein muss, um genaue Multipla von Wärmemengen zu bekommen, so sind alle vom Versuch gelieferten Wärmemengen zu gross in Bezug auf die folgenden, von der schwächsten Säure ausgegangen. Das Gegentheil findet statt, wenn die Wassermenge zu gering ist.

Es ist überflüssig zu bemerken, dass eine analoge Methode, wie die oben auseinandergesetzte, auch für die Wärmemengen gilt, die bei Sättigung von Säuren durch Alkalien entwickelt werden, vorausgesetzt, dass man eine Säure nehme, deren Wässerungsstufen wohl studirt worden sind.

Ich stelle das Endergebniss einiger Versuche hierher, um später für diesen Gegenstand wesentliche Betrachtungen daran zu knüpfen.

	t	c	Entwickelte Wärme.
$\dot{H}\ddot{S} + 21\dot{H}$	37,2		205,01
$\dot{H}^2\ddot{S} + 20\dot{H}$	22,4		123,44
$\dot{H}^3\ddot{S} + 19\dot{H}$	15,1	0,8642	83,181
$\dot{H}^6\ddot{S} + 16\dot{H}$	7,5	0,8645	41,33.

[62] Bemerkung. Die entwickelte Wärme ist auf ein Gramm voraussetzlich wasserfreier Säure bezogen. Man macht $M = 4481,0$ g und $Mc = 3874$. Der Wasserwerth des Glasgefässes ist $= 285$.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen, die ich eigens zum Studium der vorgeschlagenen Methode machte, die ich aber, was die absolute Wärmemenge betrifft, für nicht so genau halte, weil die angewandte Säure etwas Stickstoffoxyd enthielt, bekam ich 41,21 als Einheit für die Säure $\dot{H}^6S$ und die folgende specifische Wärme, für

		c
$\dot{H}^2\dddot{S}$ zurückgeführt auf $\dot{H}^{24}\dddot{S}$		0,8907
$\dot{H}^3\dddot{S}$ - - - -		0,8937
dito - - - -		0,8916
$\dot{H}^6\dddot{S}$ - - - -		0,8925
$\dot{H}^{12}\dddot{S}$ - - - -		0,8943
dito - - - -		0,8943
	Mittel	0,89286.

Ich glaube, dass die erhaltenen Resultate mit aller Sicherheit bei den thermochemischen Rechnungen angewandt werden können. Und wenn, wie ich zu glauben geneigt bin, die Versuche des Hrn. *Abria* mit wasserfreier Säure keinen zu groben Fehler einschliessen, so kann man annehmen, dass das erste Aequivalent Wasser drei Mal so viel Wärmemenge entwickelt als das zweite. Alsdann sind die Zahlen:

$\dddot{S} + \dot{H}$	247,98
$\dot{H}\ \dddot{S} + \dot{H}$	82,66
$\dot{H}^2\dddot{S} + \dot{H}$	41,33
$\dot{H}^3\dddot{S} + 3\dot{H}$	41,33
$\dddot{S} + 6\dot{H}$	413,30 = 10.41,33.

Da ich bei Veröffentlichung dieser Methode den Zweck habe zu zeigen, dass jede Untersuchung über die Wärmemenge wenigstens auf nassem Wege einer strengen Prüfung unterworfen werden kann, so ist zu wünschen, dass künftig jede neue Arbeit die nöthigen Data zur Feststellung ihres Genauigkeitsgrades enthalte.

Anmerkungen.

Nach den vereinzelten Arbeiten älterer Forscher über die Wärmevorgänge, welche die chemischen Vorgänge begleiten, stellen sich die hier mitgetheilten Arbeiten von *G. H. Hess* als die ersten thermochemischen Untersuchungen im heutigen Sinne dar. Es werden in diesen Arbeiten zum ersten Mal in systematischer Weise die Wärmeerscheinungen studirt, welche sich auf ganze Gruppen zusammengehöriger Reaktionen beziehen, und es wird somit zum ersten Mal der Versuch gemacht, das Gesetzmässige dieser Vorgänge aufzudecken.

Dass bei einem solchen ersten Versuch Falsches neben Richtigem zu Tage gefördert wird, ist vorauszusehen. Doch ist es *Hess* gelungen, bei dieser Gelegenheit den allgemeinsten Satz zu entdecken, der die Thermochemie auch in ihrem gegenwärtigen Bestande beherrscht, den Satz, dass für den Wärmeeffekt eines chemischen Vorganges nur der Anfangs- und der Endzustand maassgebend sind, nicht aber die Zwischenzustände. Wir sehen gegenwärtig in diesem Satze nichts als eine naheliegende Folgerung aus dem allgemeinen Energieprinzip. Um aber die Bedeutung zu ermessen, welche der von *Hess* gefundene Satz für die Wissenschaft seiner Zeit besass, muss man sich dessen erinnern, dass zu dieser Zeit (1840) das Energieprinzip noch ganz unbekannt war. Erst zwei Jahre später erschien die Abhandlung von *J. R. Mayer*, in welcher es zuerst richtig ausgesprochen wurde, und für die allgemeine wissenschaftliche Verwerthung desselben lässt sich kaum ein früheres Datum angeben, als 1847, das Jahr, in welchem *Helmholtz'* Abhandlung »Ueber die Erhaltung der Kraft« (Klassiker Bd. 1) veröffentlicht wurde.

Die Abhandlungen, in welchen *Hess* seine Ergebnisse dargelegt, sind sämmtlich in dem Bulletin scientifique, publié par l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg, resp. dem Bulletin de la classe physico-mathématique (seit 1843) dieser Akademie in den Jahren

1839 bis 1845 in französischer Sprache veröffentlicht. Gleichzeitig erschien eine deutsche Uebersetzung derselben in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. Nach der letzteren ist der vorliegende Neudruck ausgeführt, doch ist der Text vom Herausgeber nochmals durchgehend mit dem französischen Original verglichen worden. Ueber den Autor der Uebersetzung hat sich keine Angabe ausfindig machen lassen; sie rührt wahrscheinlich von *Hess* selbst her, welcher viel in deutscher Sprache publicirt hat, oder ist durch ihn veranlasst.

Die dem Text in eckigen Klammern einverleibten Seitenzahlen beziehen sich auf den Text in *Poggendorff*'s Annalen, als der Ausgabe, welche wahrscheinlich ebenso authentisch, wie die im Bulletin, und daneben weit zugänglicher ist. Die Nummer der betreffenden Bände ist am Anfange jedes zusammenhängend erschienenen Theiles gleichfalls namhaft gemacht. Zur besseren Uebersicht diene die folgende Zusammenstellung.

Notiz über die Wärmeentwicklung in multiplen Verhältnissen. Bull. V, p. 302—303. 1839. — Pogg. Ann. **47**, 210—211. 1839. — Journ. f. prakt. Chemie **17**, 490—491. 1839.

Thermochemische Untersuchungen § 1—46. Bull. VII, 257—271. 1840 (Gel. 27. März 1840). — Pogg. Ann. **50**, 385—404. 1840.

Dieselben, § 47—77. Bull. VIII, 81—96. 1841. Pogg. Ann. **52**, 97—114. 1841. —

Dieselben, § 78—100. Bull. IX, 13—33. 1841. Pogg. Ann. **53**, 499—512 (§ 77—89) und ib. 535—547 (§ 90—100). 1841. —

Dieselben, § 101—137. Bull. X, 161—181. 1842. Pogg. Ann. **56**, 463—479 (§ 101—120) und ib. 593—604 (§ 121—137). 1842. —

Dieselben, § 138—157. Bull. phys.-math. I, 148—159 (Gel. 21. Oct. 1842). Pogg. Ann. **57**, 569—584. 1842.

Ueber die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen. Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sc., Paris. **10**, 759—763. 1840. Pogg. Ann. **52**, 114—118. 1840.

Methode zur Bestimmung der entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege. Bull. phys.-math. IV, 34—38 (Gel. 13. Dec. 1844). Pogg. **66**, 58—62. 1845.

1) Dieser Satz, welcher von *Hess* als erstes Ergebniss seiner thermochemischen Arbeiten dargelegt wird, und auf den er in

seiner letzten Arbeit wieder zurückkommt, ist unrichtig. Wir wissen gegenwärtig, dass die Wärmewirkungen bei der Verdünnung der Schwefelsäure vollkommen continuirlich verlaufen, und dass auch in anderen Gebieten der Thermochemie ein derartiges einfaches Gesetz nicht gültig ist. Auch ist das Bestehen eines solchen dadurch ausgeschlossen, dass die Wärmewirkungen Funktionen der Temperatur mit sehr verschiedenen Coefficienten sind; bestände somit das Gesetz für einen bestimmten Fall bei einer bestimmten Temperatur, so könnte es doch bei anderen Temperaturen nicht bestehen bleiben.

Wir sind im Stande, die Ideenrichtung uns zu vergegenwärtigen, durch welche *Hess* auf seine Vermuthung eines einfachen Gesetzes geführt wurde. Er beschäftigte sich zu jener Zeit eingehend mit den stöchiometrischen Arbeiten von *J. B. Richter*, dessen Verdienste um die Entdeckung des Gesetzes der constanten Proportionen erst von *Hess* ans Licht gebracht worden sind, nachdem *Berzelius* durch einen Schreibfehler dieselben *Wenzel* zugewendet hatte, der nicht den geringsten Antheil daran besitzt. Der Einfluss dieser Beschäftigung lässt sich noch deutlicher in dem später zu erwähnenden Gesetz der Thermoneutralität erkennen, dessen Aufstellung vollkommen der Schlussweise *Richter*'s nachgebildet ist, und das sich auch bewährt hat. Es lag nahe genug, daneben auch ein Analogon des *Dalton*'schen Gesetzes der multiplen Proportionen zu vermuthen, und diese Vermuthung ist es, welche *Hess* zu seinem irrthümlichen Gesetz geführt hat.

2) Diese Idee hat lange Zeit hindurch die Thermochemie beherrscht, und beherrscht sie theilweise noch bis auf den heutigen Tag. In ihrer Allgemeinheit ist sie nicht richtig; die Wärmeentwicklung ist zwar ein Maass der chemischen Energie, welche bei dem Vorgang frei wird, aber keines der chemischen Verwandtschaft. Es werden, mit anderen Worten, die chemischen Vorgänge nicht durch die Quantität der dabei sich umwandelnden Energie allein bestimmt, sondern auch durch die Qualität derselben.

3) Wir sehen hier mehrere Jahre vor *Joule* und *Mayer* das Wort »Wärmeäquivalent« auftreten, freilich aber in einem ganz anderen Sinne, als es gegenwärtig gebraucht wird. Der Ausdruck gehört der eben charakterisirten Ideenreihe an, nach welcher *Hess* im Gebiet der Wärmemenge ähnliche Gesetze erwartete, wie sie sich im Gebiet der Massen- oder Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen ergeben hatten.

4) Die Beschreibung dieser Versuche ist für die thermochemische Systematik von grossem Interesse. Zunächst ist bei *Hess* zuerst die Beziehung der Wärmemengen auf chemisch äquivalente Mengen der betreffenden Stoffe systematisch durchgeführt. Sodann giebt er seine Resultate in richtig berechneten Wärmeeinheiten, während später *Graham* und *Andrews* nur die Temperaturerhöhungen ihrer Versuchslösungen angeben. In beiden Beziehungen ist die Arbeit für die spätere Forschung vorbildlich geworden, wenn auch später eine zweckmässigere Einheit für die betrachteten Stoffmengen, das Aequivalent- oder Molekulargewicht in Grammen, eingeführt wurde.

Es ist an dieser Stelle noch eine Bemerkung über die von *Hess* angewandte Bezeichnungsweise nach *Berzelius* zu machen, welche heute kaum mehr gebraucht ist. Die Punkte über dem Zeichen des Atoms bedeuteten ebensoviele Atome Sauerstoff, also $\dddot{S} = SO^3$. Das Zeichen des Wassers ist Ħ̇, indem das durchstrichene H ein Doppelatom Wasserstoff nach *Berzelius* darstellt. Das Verhältniss der hier angenommenen Atomgewichte ist Ħ : O : S : C̶l̶ : N̶ = 1 : 8 : 16 : 35.5 : 14; die nicht durchstrichenen Buchstaben haben also den halben Werth der jetzigen Atomgewichte. Die Zeichen der einwerthigen Metalle pflegte *Berzelius* nicht zu durchstreichen, es ist also K = 39.1, Ag = 108 u. s. w.

5) In dieser Rechnung ist bereits das Gesetz vorausgenommen, welches *Hess* im folgenden § 13 ausdrücklich ausspricht, und welches die wichtigste Entdeckung dieses Forschers genannt werden muss. Die Bedeutung dieses Gesetzes für die thermochemische Methodik war dem Entdecker vollkommen klar, und ebenso der grosse Fortschritt, welcher durch dasselbe für die indirekte Berechnung von Wärmewirkungen bedingt wird. Doch nimmt diese Entdeckung offenbar in der Werthschätzung ihres Autors nicht die Stellung ein, welche er z. B. seinem irrthümlichen Gesetz von den multiplen Verhältnissen einräumt.

6) In den Erörterungen und Messungen dieses und des folgenden Paragraphen findet sich der Einfluss des Aggregatzustandes auf das thermische Ergebniss discutirt.

7) Dies Ergebniss, dass die Neutralisationswärme nur von der Natur der Säure abhängig ist, hat sich in der Folge in seiner Allgemeinheit als unzutreffend erwiesen, ebenso wie die von *Hess* später discutirte Annahme von *Andrews*, dass nur eine Abhängigkeit von der Natur der Basis vorhanden sei. Vielmehr haben beide Stoffe einen Einfluss, derselbe ist aber so beschaffen, dass er von dem anderen Bestandtheil unabhängig ist.



8) Das Gesetz von der Thermoneutralität ist, wie schon früher erwähnt wurde, auf dem Boden der Analogie zwischen Wärme und Masse bei chemischen Vorgängen entstanden. So wenig diese Analogie zutrifft, und so sehr sie *Hess* bei seinem Gesetz von der multiplen Wärmeentwicklung irre geführt hat, so hat sie doch in diesem Falle ein richtiges Ergebniss gegeben. Die Thatsache, dass neutrale Salze sich im Allgemeinen ohne Wärmewirkung vermischen, welche *Hess* mit dem Namen der Thermoneutralität bezeichnet, existirt wirklich, und ihre Bedeutung ist von ihrem Entdecker alsbald begriffen worden, wie aus den Erörterungen des § 70 und 71 hervorgeht. Dass derselbe die zureichende Erklärung nicht fand, kann ihm um so weniger verdacht werden, als dies auch keinem späteren Thermochemiker gelungen ist. Erst in der neuesten Zeit gelang es durch die Theorie der freien Jonen von *Arrhenius* diese Erscheinung neben vielen anderen ursächlich zu begreifen.

9) Auch die nachfolgenden Erörterungen, so wenig sie zu einem haltbaren Ergebniss geführt haben, sind für die spätere Forschung typisch geworden. Die Thermochemie ist immer wieder als eine unfehlbare Richterin über schwierige Fragen der theoretischen Chemie angerufen worden, ohne dass freilich ihre Entscheidungen, wie sie von ihren Priestern interpretirt wurden, die Unfehlbarkeit bewährten, welche diese ihnen zuschrieben.

10) Der hier beschriebene Versuch ist lehrreich durch die geschickte Anwendung der auf dem Summensatz beruhenden indirekten Methode.

11) Vgl. Anmerkung 9.

12) Die Diskussion dieses Problems, das von Vielen noch heute als ungelöst angesehen wird, würde an dieser Stelle zu weit führen. Man vergleiche hierzu des Herausgebers Grundriss der allgemeinen Chemie (Leipzig 1889), S. 264 ff.

13) Auch in der Annahme dieses nicht weiter begründeten, weil offenbar für unzweifelhaft gehaltenen Grundsatzes ist *Hess* für die spätere Thermochemie vorbildlich geworden, in welcher Grundsätze von ähnlicher Beschaffenheit Unklarheit genug gestiftet haben.

14) Dieser Nachweis, dass die Verbindung N^2O^5 nicht existiren könne, ist durch ihre Herstellung, welche *H. Ste.-Claire Deville* gelang, hinfällig gemacht worden.

15) Eine bei der heutigen Gewohnheit, sich Arbeitsgebiete zu »reserviren«, wohl zu beherzigende Bemerkung!

16) Wenn auch diese Ueberlegungen mit dem Fall des

